



LES

ACTUALITÉS CHIMIQUES

TOME II

LES ACTUALITÉS CHIMIQUES

REVUE DES PROGRÈS
DE LA
CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Paraissant 12 fois par an

PUBLIÉE
SOUS LA DIRECTION DE **M. Charles FRIEDEL**, DE L'INSTITUT

RÉDACTEUR
M. GEORGE-F. JAUBERT, docteur ès sciences

Prix du Numéro : 1 fr. 50



PARIS
GEORGES CARRÉ ET C. NAUD, ÉDITEURS
3, RUE RACINE, 3

1897


HARVARD COLLEGE
JAN 18 1921
LIBRARY

Tome II. N° 1. Janvier 1897.

LES ACTUALITÉS CHIMIQUES

REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

CHRONIQUE ET CORRESPONDANCE

Stanislas CANNIZZARO

Dans notre numéro de décembre nous avons déjà parlé à nos lecteurs du jubilé de Cannizaro, fêté à Rome le 21 novembre dernier; nous savons faire plaisir à chacun en y revenant aujourd'hui.

Stanislas Cannizzaro est né à Messine le 13 juillet 1826. Il s'adonna d'abord à l'étude de la médecine; mais poursuivi par la police des Bourbons, à cause de ses idées libérales, il fut forcé de quitter sa ville natale. Il alla à Pise où enseignaient Melloni et Raphaël Piria; c'est ce dernier qui fit abandonner à Cannizzaro ses études de médecine, et embrasser la carrière chimique. — Cannizzaro quitta bientôt l'Italie pour aller suivre l'enseignement de Bunsen en Allemagne et de Regnault à Paris, puis il fit un voyage en Angleterre. C'est à ce moment qu'éclata en Sicile la révolution de 1848 qui le ramena les armes à la main dans sa ville natale. Officier d'artillerie de l'armée insurgée, il fut pris et condamné à mort parmi les 40 auxquels on n'accorda pas de grâce. Il réussit heureusement à fuir et, la paix signée, nous le retrouvons à Alexandrie en 1853, professeur de chimie à l'Institut technique. Le gouvernement piémontais lui confie deux ans après, la chaire de chimie à l'Université de Gênes. — C'est là qu'il écrivit son *Sunto di filosofia chimica* (1858).

Garibaldi avait entre temps pacifié la Sicile aussi voyons-nous Cannizzaro, en 1860, quitter Gênes pour Messine où il enseigne

à l'Athénée de Palerme. C'est en 1871 que Cannizzaro vint à Rome fonder l'*Instituto chimico* de la Via Panisperna, le laboratoire de chimie de l'Université de Rome.

Voici la traduction du discours prononcé par Cannizzaro le 21 novembre 1896, lors de la célébration de son jubilé :

Messieurs et très chers amis,

Je vous tromperais si je vous cachais la profonde émotion que ces manifestations si flatteuses ont produite en moi, émotion que je ne saurais bien définir en ce moment, encore moins vous exprimer en paroles ; mais ne craignez pas que le chœur des éloges que vous avez entendus dans les adresses lues, et qui se répètent dans les lettres et les nombreux télégrammes reçus aujourd'hui par le Comité me fasse tourner la tête, car heureusement je n'ai jamais oublié le vieux précepte : *Nosce te ipsum*.

N'aspirant pas à la palme de l'humilité et de l'excessive modestie, qui souvent est une hypocrisie, je reconnais que j'ai rendu quelques services aux progrès de ma science ; mais en même temps je reconnais, et j'en ai la conviction ferme et bien fondée, que si mon œuvre a été aussi hautement appréciée et récompensée par des éloges si libéralement donnés, cela vient de la grande bienveillance qu'ont toujours eue pour moi mes collègues italiens et étrangers. Cette bienveillance, qui apparaît dans tous ces jugements, et qui s'est manifestée dans tant de lettres et de télégrammes affectueux, m'émeut profondément et plus que n'importe quel éloge, mérité ou non ; et je ne peux cacher que le sentiment qui domine mon âme en ce moment est la joie profonde de pouvoir constater aujourd'hui que je n'ai pas démérité de l'affection de mes amis présents ou éloignés. S'il était vrai que les sentiments humains fussent dans notre cœur comme dans un vase, je vous dis que mon pauvre cœur ne pourrait contenir une telle somme de gratitude et de reconnaissance pour tous, proches ou lointains.

Par ce que vous avez entendu dans les adresses lues naguère, vous vous serez aperçus que mes recherches expérimentales m'auraient placé dans la troupe nombreuse des expérimentateurs qui ont enrichi et enrichissent tous les jours le patrimoine de

la science, mais que ce qui m'a valu une considération particulière, c'est précisément cet opuscule publié en 1858 sous le titre de : *Programme d'un cours de philosophie chimique* inséré dans le *Nuovo Cimento.*

Qui l'aurait dit ?

J'hésitai à le publier. J'eus une longue correspondance avec mon maître et ami intime, Raphaël Piria, auquel répugnait à vrai dire la publication d'un mémoire purement théorique, sans l'appui de nouvelles expériences ; et alors je résolus de communiquer mes idées, non au public, mais à mes collègues, sous la forme modeste d'une lettre à l'un d'eux dans laquelle j'exposais une méthode que j'avais trouvée plus efficace pour faire comprendre à mes élèves les bases sur lesquelles s'appuient les formules de la chimie et tous les raisonnements qui en découlent. Je n'avais vraiment pas l'ambition de proposer une réforme, je n'avais qu'un but pédagogique.

Lothar Meyer, dans la note ajoutée à l'édition allemande de mon opuscule, décrit admirablement l'état de confusion et d'incertitude qui, entre 1850 et 1860, régnait en chimie sur les méthodes propres à déterminer les poids atomiques et sur la valeur des formules, c'est-à-dire sur ce qu'on appelle la notation chimique.

Je saisis cette occasion pour remercier le Comité d'avoir voulu insérer cette note dans la publication qu'il a faite de mes écrits sur la théorie atomique. En ce temps-là, cette confusion faisait mon tourment tous les ans quand je commençais mon cours de chimie ; je me mettais à la place de mes élèves et comme, je le déclare, lorsque j'étudiais la chimie, je n'avais pendant bien des années rien compris à la vraie valeur des formules, je sympathisais avec eux.

Ayant suivi les cours de Regnault, au Collège de France, en 1851 et 1852, l'année même où il exposait et discutait ses importantes expériences sur les chaleurs spécifiques, et ayant beaucoup causé et raisonné avec lui, j'étais resté pénétré des arguments en faveur des poids atomiques correspondant à la loi de Dulong et Petit et j'avais été frappé par le fait que ce système des poids atomiques des éléments, que Regnault appelait équivalents thermiques, était parfaitement d'accord avec celui que

Rose et Marignac avaient déduit, guidés seulement par la méthode de l'isomorphisme. D'un autre côté, je ne pouvais fermer les yeux à la vive lumière que la réforme de Gerhardt, appuyée par les expériences de Williamson, avait jetée sur la chimie organique : il me semblait que comparer les substances à volumes égaux, comme le faisait Gerhardt, ramenait à la théorie d'Avogadro et d'Ampère, théorie vers laquelle j'inclinais depuis bien des années à cause de sa simplicité et de l'appui qu'elle trouvait dans les arguments physiques. Mais Gerhardt repoussait cette théorie ; dans un de ses mémoires les plus importants, il déclarait que ce n'était pas une vérité moléculaire, mais que ce n'était que par un fait pour ainsi dire accidentel que dans beaucoup de substances les molécules correspondaient à des volumes égaux. Il ne tenait donc aucun compte de cette hypothèse dans les formules des composés des métaux, de même que, dans cette partie de la chimie générale, il ne tenait compte ni des chaleurs spécifiques, ni de l'isomorphisme.

Moi qui devais enseigner la chimie inorganique et la chimie organique, je ne pouvais suivre un système de formules dans l'une et un autre système dans l'autre ; je ne pouvais donc introduire dans l'enseignement le système de Gerhardt. Pourtant, en réfléchissant et en méditant beaucoup sur ce système, je m'aperçus que Gerhardt ne repoussait l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère que pour deux raisons : l'une était ce qu'on appelait les densités de vapeur anormales (de l'acide sulfurique et des sels ammoniacaux) ; et, en vérité, les expériences données étaient telles que si elles représentaient les densités de vapeur de substances inaltérées, l'hypothèse d'Ampère ne pouvait plus se soutenir. L'autre raison était la conception de Gerhardt que tous les composés métalliques étaient du même type que les composés de l'hydrogène. Les études de Deville sur la dissociation me suggérèrent tout à coup le moyen d'expliquer ces densités anormales en admettant que ce n'étaient pas les densités de vapeur de substances inaltérées, mais bien celles des produits de leur décomposition ; cette explication, qui fut d'abord très contestée par ce même Deville, fut ensuite confirmée par les nombreuses expériences d'autres chimistes. Cette première objection à l'application de l'hypothèse d'Avogadro, qui était la plus grave, fut

donc écartée facilement. L'autre obstacle n'était qu'une idée préconçue de Gerhardt, une hypothèse gratuite, qui heurtait toutes les analogies chimiques et qui n'était pas en connexion étroite avec la partie plus brillante de son système relative aux composés du carbone.

Les importants travaux de Berthelot sur la glycérine, et surtout ceux de Wurtz sur le glycol, me suggérèrent soudain le moyen de m'émanciper de cette hypothèse gratuite d'un type commun aux composés métalliques et à ceux de l'hydrogène.

D'un autre côté, les découvertes si importantes de Frankland sur les composés *organo-métalliques* accrurent le nombre des substances contenant des métaux dont on pouvait déterminer la densité de vapeur et le poids moléculaire, et par suite la quantité de métal contenue dans la molécule.

Avec de pareils appuis, je réussis à éliminer les arguments de Gerhardt contre la complète application à toute la chimie, de la théorie d'Avogadro sur la constitution des fluides aériformes, et à démontrer au contraire qu'en se basant sur cette théorie et en l'appliquant fidèlement, on arrivait d'un côté à la confirmation et à la démonstration rigoureuse des réformes introduites par Gerhardt dans la chimie organique et de son système unitaire et que, d'un autre côté, on arrivait aux poids atomiques de tous les éléments en parfaite harmonie avec ceux qui avaient été déduits par Regnault au moyen des chaleurs spécifiques et par Rose et Marignac au moyen de l'isomorphisme.

La conception des poids atomiques déduits en comparant la composition des molécules jaillissait limpide et la distinction entre les atomes et les molécules des éléments, distinction si clairement proclamée par Gaudin dès 1833 et acceptée partiellement et d'une façon souvent incertaine et indécise par Laurent et Gerhardt, s'établissait ainsi sur une base solide.

Elle est bien vive dans ma mémoire la satisfaction, je dirai même la joie, que j'éprouvai lorsque, après avoir passé mes vacances à préparer mon cours, je pus exposer de la manière indiquée ci-dessus les concepts fondamentaux de la théorie moléculaire et atomique.

Je m'aperçus que c'était la première fois que les élèves avaient compris clairement la signification des formules chimiques. Je

m'empressai de communiquer ce résultat à mes collègues. J'hésitai à en faire un mémoire destiné à passer les Alpes; je ne voulus faire qu'une communication à mes collègues et je la fis sous forme d'une lettre à mon collègue de Luca, alors professeur de chimie à Pise. Cette lettre, c'est l'opuscule publié en 1858, qui m'a procuré une telle fortune.

A cause du peu de diffusion de la langue italienne, cette communication serait probablement restée ensevelie dans le *Nuovo Cimento*. Je crois que seul quelque Allemand en avait eu connaissance (car les Allemands sont les plus attentifs à suivre ce qui se fait dans n'importe quel coin du monde) (1).

Peu après, en 1860, un congrès fut convoqué à Carlsruhe pour mettre fin à cette confusion, à cette discorde, qui existait entre les divers systèmes de formules que suivaient les différents chimistes. Je m'y rendis. Ce congrès fut un peu une tour de Babel, car chacun y parlait sa propre langue; heureusement les Russes choisirent le français.

J'exposai mes idées, lorsque survint Dumas, grande autorité dans la science, auquel on donna aussitôt la présidence du Congrès. Alors la discussion se renouvela. On cherchait un moyen de se mettre d'accord sur la notation chimique.

Dumas acceptait effectivement les poids atomiques de Berzélius avec la légère modification indiquée par Regnault, par Rose et par Marignac; mais quand il s'agit d'accepter la théorie d'Ampère et d'Avogadro, qui aurait conduit naturellement au système unitaire de Gerhardt, il s'y opposa. Je me souviens que je fut alors assez naïf pour être surpris de cette résistance de Dumas à l'introduction de l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère avec toutes ses conséquences, parce que la première fois que j'avais apris cette théorie, c'était précisément dans un mémoire de ce même Dumas. Dans l'année même où je vis le jour, c'est-à-dire en 1826, Dumas avait publié un de ses plus importants mémoires *sur quelques points de la théorie atomistique*, dans lequel il avait pris comme point de départ la théorie d'Avogadro et d'Ampère en cherchant à la mettre d'accord avec tout ce qui était connu alors sur l'isomorphisme et sur les chaleurs spéci-

(1) Une analyse du *Programme d'un cours de Philosophie chimique* a paru en France, en 1859, dans le *Répertoire de chimie pure*, que Wurtz venait de fonder.

fiques; si bien que, dans mon opuscule, parlant de cette théorie, je l'appelais la théorie d'Avogadro, d'Ampère et de Dumas. Dumas, en vérité, avait été un de ceux qui l'avaient d'abord accueillie et discutée et qui avaient cherché à la concilier avec le reste de la science, et, bien qu'il n'eût pas réussi dans cette tentative de conciliation, il ne la désavuoa jamais positivement. Ayant introduit une méthode facile de détermination des densités de vapeur et l'habitude de choisir les formules qui correspondaient sinon à des volumes égaux, du moins à des volumes en rapports simples, 2, 4, etc., il avait plus que tout autre contribué à préparer d'abondants matériaux avec lesquels Gerhardt put faire sa réforme en réduisant à des volumes égaux les formules de la chimie organique.

Je m'étais imaginé que Dumas accueillerait ma proposition comme le complément de ses vues manifestées dans le mémoire de 1826. Mais j'avais oublié que, bien qu'il eût, par la loi des substitutions et par la théorie des types, quelque peu ébranlé le dualisme électro-chimique de Berzélius, il était néanmoins resté fidèle à la théorie de la constitution dualistique admise pour les sels, les éthers et les hydrates.

Les habitudes de l'esprit son souvent l'obstacle le plus puissant au progrès de la science. Dumas habitué à exalter toute l'œuvre de Lavoisier, pour lequel il avait un culte patriotique, habitué à considérer la constitution dualistique des sels comme un des pivots de la chimie moderne, aurait cru offenser la mémoire de Lavoisier en acceptant le système unitaire de Gerhardt; bien que ce système fût une conséquence logique de l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère vers laquelle il avait été si porté dans les premières années de sa vie scientifique.

Je me rappelle l'attachement des chimistes à la constitution dualistique admise pour les oxysels; j'ai vu presque pleurer un illustre chimiste français, Frémy, qui se lamentait de ce qu'on voulût détruire cette pierre angulaire de la chimie moderne, l'antagonisme entre l'acide et la base et leur union légitime dans le sel, dans lequel ils conservaient leur individualité respective.

C'est le grand mérite de Gerhardt, secondé par Laurent et par Williamson, que d'avoir avec son système unitaire, détruit ce

préjugé et d'avoir par là écarté le principal obstacle à la complète application, qu'il prépara ainsi, de la théorie d'Avogadro. Il n'y a pas à s'étonner qu'il ait trouvé une si vive opposition et que Dumas ne se soit pas rendu à nos raisons au Congrès de Carlsruhe.

Il fut donc impossible d'arriver à un accord quelconque et le Congrès se sépara sans avoir rien résolu, chacun persistant dans son opinion.

Pourtant la discussion avait jeté une semence qui germa et fructifia ; mon opuscule fut recherché et en peu d'années tout ce qui y était contenu fut accepté par la grande majorité des chimistes, et la théorie d'Avogadro sur la constitution des fluides aériformes devint le pivot des théories chimiques.

De plus, la rectification faite dans les poids atomiques des métaux rendit possible à Lothar Meyer et à Mendeléeff de découvrir l'importante loi périodique des éléments.

Notre recteur a déjà rappelé ce que j'ai proclamé plus d'une fois et ce que je répète encore aujourd'hui : c'est que, dans cette fortune inespérée de mon modeste opuscule, je ne m'attribue d'autre mérite que celui du maître d'école qui met le plus grand zèle dans son enseignement. Si je n'avais été tourmenté et poussé par le vif désir de communiquer à mes élèves d'une façon claire les concepts fondamentaux de la science, je n'aurais pas tourné mon attention et mon étude intense vers ce sujet important de la chimie générale que je développai dans mon *Programme*.

Voilà un exemple éloquent du bénéfice que celui qui cultive une science avec la volonté de la faire progresser peut tirer de l'enseignement même élémentaire de cette science.

Il y a pourtant des hommes autorisés qui aujourd'hui ont et soutiennent une opinion diamétralement opposée. Permettez-moi de saisir cette occasion pour exprimer mon opinion sur cet important sujet.

Je vous citerai le livre *Histoire des sciences et des savants depuis deux siècles*, par Alphonse de Candolle, dans lequel l'illustre auteur cherche à établir ce qui favorise le progrès scientifique et de développement de la civilisation et ce qui leur nuit.

Il soutient l'opinion que les deux fonctions d'enseigner et de

contribuer au progrès de la science par des recherches originales doivent se séparer et il arrive même à prédire que, dans le siècle prochain, les académies scientifiques se recruteront parmi les libres travailleurs de la science, qui ne seront pas des professeurs.

Je lis les passages de ce beau livre de de Candolle, dans lesquels il résume son opinion : « Dans toutes les sciences, on sera obligé de séparer peu à peu l'enseignement des travaux purement scientifiques...

« Au xxe siècle, les corps scientifiques se recruteront beaucoup plus en dehors des professeurs. Cela me paraît inévitable, à moins que le zèle désintéressé pour l'étude n'ait disparu, ce qui n'est nullement probable. » A vrai dire, il prévoit un inconvénient, c'est que ces libres travailleurs perdront sous le rapport de la clarté des idées. Voici ses paroles : « Quand les hommes spéciaux et progressifs seront appelés moins souvent à professer, ils perdront peut-être sous le rapport de la clarté des idées. »

Mais il se console aussitôt ; écoutez : « D'un autre côté, les savants seront moins entraînés à sacrifier l'exactitude à la clarté et la complication naturelle des faits au désir de simplifier, ce qu'ils ne font que trop souvent aujourd'hui, pour être agréables aux élèves. Ils penseront moins à l'effet, aux succès passagers et davantage aux choses difficiles et obscures. Ils ne seront pas forcés de revoir continuellement toutes les parties de leur science, mais s'appliqueront de plus en plus à l'une d'entre elles et chercheront à la faire progresser dans toute la mesure de leurs forces. »

Rappelons-nous le milieu où vivait Alphonse de Candolle, à Genève, où beaucoup de personnes de fortune indépendante, millionnaires même, se consacrèrent à des recherches originales dans les sciences expérimentales. Et ce n'est que de ces sciences-là que je veux parler à présent. Remarquez qu'à Genève ces savants millionnaires voulurent aussi joindre un peu d'enseignement à leurs études personnelles. Je ne sais si on peut espérer que, dans l'avenir, l'exemple de Genève sera imité partout. A vrai dire, de Candolle lui-même exprime dans un autre passage de son livre la crainte que, par suite des changements

qui s'accomplissent dans la distribution de la propriété et de la richesse, le nombre des personnes de fortune indépendante qui peuvent se consacrer entièrement à des recherches sans rétribution ne diminue au lieu d'accroître. En tout cas, tant mieux pour la civilisation si le zèle désintéressé pour l'étude augmente dans les classes aisées, et s'il se forme une phalange de spécialistes et de dilettantes qui, à leurs frais et sans s'occuper de professer, feront progresser l'une ou l'autre partie restreinte de la science.

Ce seront des ouvriers très utiles pour apporter de nouveaux matériaux à l'édifice scientifique ; mais l'architecte qui mettra ces matériaux en ordre et à leur place, qui en appréciera la valeur et qui indiquera les points où de nouvelles recherches seraient le plus fécondes, ce sera toujours celui qui a une conception complète de l'ensemble d'une science et à cela sert certainement l'enseignement qui, comme le dit ce même de Candolle, oblige à revoir continuellement toutes les parties de la science et j'ajouterai à en découvrir les connexions, les liens et à en faire une critique sévère.

L'inconvénient redouté par de Candolle, que le professeur sacrifie l'exactitude à la clarté et la réalité au désir de simplifier, ne peut se produire pour les professeurs qui sont à la tête des instituts de recherches et qui associent la direction des recherches à l'enseignement professoral et vivent en contact continuel avec le personnel adjoint et les élèves de divers degrés.

J'ai donné mon exemple du bien que l'obligation de l'enseignement de la chaire peut faire à un professeur consciencieux, et je n'insiste pas.

Quant à l'avantage qu'il retirera de l'échange des idées, de ce que j'appellerai un courant intellectuel réciproque entre le professeur et les élèves, en outre de mon expérience personnelle, j'invoquerai celle de Lord Kelvin, qui récemment, à l'occasion de son jubilé de professeur, rappelait l'aide qu'il avait trouvée pour le développement de ses vues théoriques si élevées dans la coopération de ses élèves, qu'il appelle des coefficients et des facteurs du produit obtenu.

J'ai la ferme conviction que le siècle prochain ne verra pas se vérifier le rêve de de Candolle, et que les deux fonctions de faire

croître et progresser les sciences et de les enseigner ne seront pas séparées ni exercées par des hommes différents. Je crois au contraire que le type qui sera adopté et qui prendra de l'extension, sera le type germanique, au moins pour les études expérimentales; j'entends par type germanique des instituts où le directeur, secondé par un personnel compétent, pourvoit à l'enseignement de la chaire et à l'enseignement pratique et où de nombreux élèves parcourent les degrés successifs de l'éducation scientifique, et entreprennent enfin des recherches originales.

C'est ma ferme conviction que la condition essentielle d'une vie forte, pour chacun de ces Instituts, est d'avoir comme annexe l'habitation du professeur-directeur, lequel se trouve ainsi à même de bien distribuer et de bien employer son temps et est, je dirai, contraint de s'identifier avec l'activité multiple du laboratoire auquel il est préposé, pouvant concilier les devoirs de la famille avec l'enseignement oral, avec ses études personnelles et avec ses recherches originales.

De l'influence bienfaisante de la résidence et de l'habitation des professeurs dans les Instituts de recherches dirigés par eux, j'eus la preuve dès les premières années de mes études scientifiques, avant 1848, à l'Université de Pise, qui dans cette période, avec de petits laboratoires et de modestes ressources, illustra tant la science italienne par des recherches originales. De plus, je fus témoin du ralentissement qui se produisit dans l'activité d'un des laboratoires, quand le professeur qui le dirigeait renonça à son logement et prit un appartement éloigné.

Tout ce que j'ai observé par la suite dans les laboratoires étrangers, la comparaison de l'activité des nouveaux laboratoires allemands, avec habitation pour les directeurs et même pour certains auxiliaires, avec l'activité des laboratoires français dont les directeurs habitent plus loin, et enfin mon expérience personnelle ont confirmé en moi cette conviction que je viens de vous exprimer et dont j'ai voulu me faire un des plus fervents apôtres en Italie.

Ici, à Rome, nous avons obtenu que dans les trois nouveaux Instituts qui ont été établis, l'Institut physique, l'Institut chimique et l'Institut botanique, des habitations fussent annexées pour les directeurs.

Il est regrettable qu'une personne complètement étrangère au mouvement scientifique de notre temps ait réussi à faire supprimer les logements dans les nouveaux Instituts établis à Turin. Il est à souhaiter que ce mauvais exemple ne soit pas suivi à Naples qûand on y construira les nouveaux laboratoires. Je demande ceci, non pour la commodité des professeurs, mais dans l'intérêt des études expérimentales. La continuelle résidence des directeurs dans les Instituts n'est pas pour eux un droit, mais un devoir. Telle était l'opinion du gouvernement autrichien qui, à Padoue, contraignait un professeur de botanique, qui aurait préféré loger ailleurs, à occuper l'habitation à lui assignée.

Excusez cette digression. Je la résume et je conclus.

Ce n'est pas la séparation rêvée par le Genevois A. de Candolle entre les fonctions de l'enseignement magistral et de la culture des sciences physiques qui assurera le progrès de ces sciences et celui de la civilisation auquel elles contribuent tant, mais bien l'imitation qui s'étend partout, même en Grande-Bretagne, des Instituts de recherches du type germanique, dans lesquels on s'est préoccupé de placer et de fixer le directeur comme le premier et le plus utile de tous les instruments.

Dans beaucoup des adresses reçues et surtout dans celle du professeur Baeyer, au nom des membres de la section physico-mathématique de l'Académie de Munich, il est dit que c'est à moi que l'*Italie doit de pouvoir compter aujourd'hui un grand nombre de chimistes de valeur et d'occuper une des premières places sur le champ de bataille de la science.*

Je me réjouis de ce jugement favorable porté sur mes collègues par un chimiste allemand de la valeur de Baeyer, mais je dois réduire à ses justes limites la part de mérite que j'ai eue dans cet heureux résultat.

En vérité, j'ai toujours été animé du plus vif désir de voir se maintenir et s'élever le crédit scientifique de ma patrie; et c'est pourquoi je me suis fait l'apôtre de la création d'Instituts de recherches du type germanique. Je n'ai pas les qualités nécessaires pour acquérir une grande influence dans le monde politique, mais le peu que j'en ai, je l'ai employé à cette propagande.

Je n'ai jamais aspiré au titre de chef d'école, puisque j'ai toujours laissé à ceux qui ont commencé leur carrière scientifique dans l'Institut que je dirige, pleine liberté de choisir le terrain et les méthodes de leurs recherches, et mon action s'est bornée à leur fournir les moyens d'effectuer leurs desseins.

Je ne me suis pas non plus fié à ma seule influence pour raviver l'esprit d'initiative chez mes élèves et pour maintenir l'atmosphère de l'Institut au niveau des rapides progrès de la science. J'ai jugé que, dans certaines périodes de l'évolution de la science, ce but serait atteint plus facilement par la coopération de personnes venues des écoles étrangères qui avaient eu la part la plus active dans cette évolution.

Je fis donc venir, et j'eus la fortune de l'avoir d'abord comme sous-directeur, puis comme collègue au laboratoire de l'université de Palerme, Adolphe Lieben, actuellement professeur à Vienne, lequel, après avoir fait ses études et ses premières armes dans la chimie en Autriche, avait fréquenté plusieurs laboratoires étrangers, particulièrement celui de Wurtz, à Paris. Tous ceux qui firent leurs études à cette époque au laboratoire de chimie de Palerme conservent comme moi le meilleur souvenir de l'œuvre et de la société de Lieben.

A Palerme encore, nous tirâmes profit, mes élèves et moi, de la compagnie de Guillaume Kœrner, actuellement professeur à Milan, que j'accueillis volontiers comme auxiliaire. Il avait été le collaborateur le plus actif de Kekulé dans le développement de sa si importante théorie des composés aromatiques et put par conséquent m'aider efficacement à diriger mes élèves dans le champ de recherches nouveau et fécond ouvert par cette théorie.

Je dois maintenant vous communiquer mes intentions sur l'emploi de cette somme de douze mille francs que le Comité a mise à ma disposition.

Vous aurez deviné que je l'emploierai en faveur de cet Institut chimique, ne pouvant mieux interpréter la volonté des donateurs.

Mais, avant de prendre une résolution définitive quant à l'emploi de cette somme, je dois attendre que le ministre actuel remplisse sa promesse d'assurer le sort de la bibliothèque spéciale annexée à cet Institut, menacée par quelques articles bizarres

insérés dans le règlement des bibliothèques de l'État, sans qu'on ait entendu l'avis d'aucun des directeurs des Instituts de recherches.

J'avais conçu le dessein d'implorer l'aide de tous ceux qui s'intéressent aux recherches expérimentales afin de réunir par souscription un capital et d'émanciper de toute ingérence gouvernementale la bibliothèque spéciale de l'Institut chimique de Rome; quelque pénible qu'il me soit d'avoir à confesser devant les étrangers que les directeurs des Instituts de sciences physiques ont en Italie si peu d'autorité qu'ils ne peuvent obtenir que les livres soient considérés comme nécessaires aux recherches expérimentales au même titre que tous les autres instruments.

Dans le cas, que je veux croire improbable, où le ministre ne réussirait pas à tenir sa promesse, j'examinerai s'il ne convient pas de faire de la somme mise à ma disposition le noyau de ce capital dont je parlais tout à l'heure.

Je devrai peut-être employer une petite partie de cette somme à enlever de cette salle cette horreur que vous voyez là, ce buste de plâtre à la mémoire de Raphaël Piria, dont les travaux ont tant honoré notre patrie et qui à l'Université de Pise a été le véritable chef de l'école chimique italienne.

Les honneurs que vous avez voulu me rendre me rappellent le devoir d'honorer la mémoire de mon maître au moins par un décent buste de marbre.

Je ne désespère pas d'obtenir que le ministre de l'instruction publique le fasse avec les fonds destinés à l'encouragement des artistes. Si je ne peux obtenir cela, je le ferai avec une partie de la somme reçue par le Comité pour m'offrir cette fête.

Avec le reste je m'occuperai de suppléer à quelques-unes des nombreuses lacunes de cet Institut, surtout en ce qui concerne les instruments de précision dont nous sommes très pauvres et que nous ne pouvons acquérir avec la subvention ordinaire à peine suffisante pour couvrir les dépenses journalières.

Je ne peux terminer aujourd'hui ce discours amical, qui a été prolongé par la bienveillance avec laquelle vous l'avez écouté, sans manifester ma reconnaissance aux sociétés et aux savants qui ont envoyé des adresses, des lettres et des télégrammes; toute expression serait trop faible pour dire l'intensité de ma

reconnaissance. Mes sentiments de gratitude sont arrivés à un degré où je ne trouve pas de parole plus éloquente que celle-ci :

Merci, Messieurs !

Merci, amis, présents ou lointains !

Stanislas CANNIZZARO.

L'ALDÉHYDE FORMIQUE

SES PROPRIÉTÉS ET SES PRINCIPALES APPLICATIONS

PAR

P. FREUNDLER

DOCTEUR ÈS SCIENCES

Il y a quelques années seulement l'aldéhyde formique (1) n'était encore qu'un produit de laboratoire : il n'existait aucun moyen de la préparer par grandes quantités ; on connaissait à peine ses propriétés antiseptiques et l'on pensait encore bien moins à l'employer dans la fabrication des matières colorantes.

Aujourd'hui, la formaldéhyde est certainement la matière dont les applications sont les plus nombreuses et les plus diverses, et elle est également à la base d'un grand nombre de synthèses fort intéressantes au point de vue de la chimie théorique.

Ces résultats sont dus principalement aux travaux de M. Trillat ; ce chimiste a donné en effet un procédé de fabrication des solutions d'aldéhyde formique à 40 p. 100 ; il a montré aussi quels services les vapeurs de formol pouvaient rendre dans la désinfection des hôpitaux.

Grâce encore à M. Trillat, l'aldéhyde formique a pu être livrée à bas prix dans le laboratoire, et elle est devenue l'objet d'une série de recherches qui ont montré que ce composé est doué d'une activité chimique vraiment merveilleuse.

La formaldéhyde réagit en effet sur presques toutes les classes de corps simples ou composés, en donnant naissance à des produits variés dont quelques-uns seulement offrent un intérêt réel.

Ces réactions de l'aldéhyde formique sont si nombreuses qu'il est impossible de les décrire toutes ; les moins importantes seront seulement mentionnées en passant, de façon à laisser plus de place aux parties essentielles qui sont : *la préparation du*

(1) Voir *La formaldéhyde et ses applications pour la désinfection des locaux contaminés,* par A. Frillat (Carré et Naud. Paris, 1896).

formol, son action sur l'ammoniaque et sur les amines, sur les alcools, sur les aldéhydes, sur les composés aromatiques, ses applications à la préparation des matières colorantes et à la désinfection, son dosage, et son rôle dans la physiologie végétale.

Tel sera l'ordre suivi dans cette revue rapide des propriétés et des applications de la formaldéhyde.

Préparation de l'aldéhyde formique. — Les solutions d'aldéhyde formique qui sont vendues aujourd'hui sous le nom de formol ou de formaline (en Allemagne) en renferment environ 40 p. 100; elles contiennent aussi de petites quantités d'alcool méthylique, d'acide formique et d'acide acétique.

Le procédé de M. Trillat n'est en somme qu'un perfectionnement de l'ancienne méthode d'Hoffmann qui consistait à oxyder l'alcool méthylique par l'oxygène de l'air en présence de matières poreuses et de lames de platine, et qui fournissait des solutions de formol à 1 à 2 p. 100.

M. Lœw a obtenu de meilleurs résultats en aspirant un courant d'air chargé de vapeurs d'alcool méthylique dans un tube de verre rempli de spirales de cuivre ou de ponce platinée et chauffé au rouge sombre. Par cette méthode on arrivait à une concentration de 15 à 30 p. 100 suivant la température à laquelle on opérait; mais on n'obtenait que fort peu de solution à la fois, et l'on était sujet à des explosions assez graves par suite du mélange des vapeurs méthyliques avec l'air.

L'appareil breveté de M. Trillat obvie à ces deux défauts. Il est bâti pour ainsi dire comme un bec Bunsen dans la partie supérieure duquel se trouverait un cylindre de substances poreuses, de coke ou de toile de cuivre. L'orifice par lequel arrive le gaz (qui est remplacé dans l'appareil de M. Trillat par des vapeurs d'alcool méthylique sous pression) a une forme telle que le jet de vapeurs soit conique, et entraîne avec lui une quantité d'air qui variera avec l'ouverture donnée à la virole. La proportion d'air mélangé à l'alcool dans une section droite du cône, dépend également de la distance de cette section au sommet. On pourra donc régler l'oxydation de l'alcool, non seulement en ouvrant ou en fermant la virole, mais encore en déplaçant le cylindre de matière poreuse.

L'alcool méthylique est chauffé sous pression dans une chaudière en cuivre de telle sorte que le courant d'air peut être supprimé, et que les explosions ne sont plus à craindre.

Lorsque les vapeurs d'alcool se dégagent par l'orifice conique, on allume le jet en fermant la virole, puis on ouvre celle-ci en réglant l'arrivée de l'air de façon à ce que la flamme disparaisse, mais que le cylindre poreux reste rouge.

Il va sans dire que la partie postérieure du tube de cuivre est reliée à des condenseurs appropriés.

Cet appareil fournit du premier jet une solution de formol à 40 p. 100, qui est suffisamment pure pour pouvoir être employée directement.

Propriétés physiques de l'aldéhyde formique.

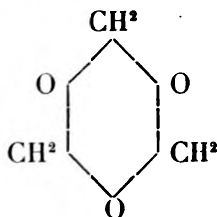
L'aldéhyde formique n'est stable à la température ordinaire qu'à l'état gazeux ou en solution diluée.

Kékulé a réussi à la liquéfier en la refroidissant dans un mélange de neige carbonique et d'éther. La formaldéhyde bout à — 21°. Lorsqu'on la maintient pendant quelque temps à une température voisine de son point d'ébullition, elle se polymérise totalement.

Les solutions de formol ne peuvent pas être cencentrées au delà de 52 p. 100, et encore n'atteint-on cette limite qu'en se servant d'agents de déshydratation tels que les sulfates de cuivre ou de sodium anhydres. Si l'on cherche à obtenir une concentration plus forte l'aldéhyde se transforme en trioxyméthylène et la liqueur se prend en masse.

Le même phénomène a lieu lorsqu'on cherche à distiller une solution de formol.

Ce trioxyméthylène est considéré généralement comme ayant la formule triple $(CH^2O)^3$, qu'on peut développer d'une façon extrêmement séduisante, sous forme d'un noyau hexagonal :



Cette constitution, malheureusement, ne répond pas du tout aux propriétés du corps : le trioxyméthylène se dépolymérise lorsqu'on le chauffe ou qu'on cherche à le dissoudre. Mais lui-même est insoluble dans tous les dissolvants connus. On n'a donc pu déterminer son poids moléculaire par aucune méthode.

Mais une formule aussi simple que celle qui vient d'être écrite ne peut appartenir vraisemblablement à un corps aussi inerte que le trioxyméthylène ordinaire (ou paraformaldéhyde).

On connaît en effet un dérivé sulfuré de l'aldéhyde formique, la *trithioformaldéhyde*, qui possède la formule $(CH^2S)^3$, qui est cristallisé et qui se dissout très facilement dans un grand nombre de dissolvants.

On a signalé l'existence d'autres polymères de l'aldéhyde formique, ceux-ci solubles dans l'eau ; on les obtiendrait par évaporation lente d'une solution de formol placée sous une cloche, au-dessus d'un récipient d'acide sulfurique.

M. Tollens a remarqué que lorsqu'on isole les premières masses blanches blanches qui se déposent au sein de ces solutions, on peut les dissoudre immédiatement dans de l'eau froide, tandis qu'elles deviennent insolubles si on les abandonne pendant un certain temps à elles-mêmes.

Quoi qu'il en soit, le trioxyméthylène et les autres polymères de la formaldéhyde se dissocient immédiatement lorsqu'on les vaporise ou qu'on les dissout dans de l'eau bouillant sous pression.

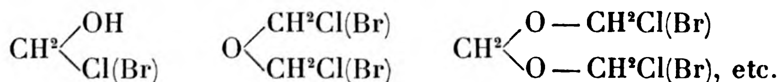
On décompose également le trioxyméthylène en le chauffant avec un acide, de telle sorte qu'on pourra le substituer à l'aldéhyde formique dans un grand nombre de réactions.

Propriétés chimiques et réactions de l'aldéhyde formique.

La formaldéhyde se comporte tantôt comme une aldéhyde, tantôt comme un glycol, les oxhydryles de ce dernier pouvant avoir des propriétés acides ou basiques suivant les cas.

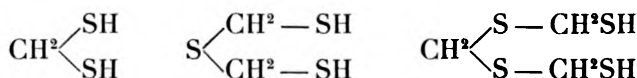
L'*action des halogènes et des acides halogénés* sur l'aldéhyde formique donne naissance à des dérivés halogénés du glycol

méthylénique, et à des produits de condensation complexes dont les plus importants sont les suivants :



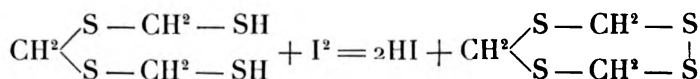
Les *agents d'oxydation* transforment l'aldéhyde formique en acides formique et carbonique, et les *réducteurs* en alcool méthylique.

Action de l'hydrogène sulfuré. — L'action de l'hydrogène sulfuré sur la formaldéhyde donne naissance dans certaines conditions au *trithioformol* $C^3H^6S^3$, composé cristallisé, très stable, et qui est connu depuis fort longtemps. Lorsqu'on sature d'acide sulfhydrique une solution aqueuse de formol, on obtient un mélange complexe du *mercaptan méthylénique* et de ses produits de condensation, les *mercaptans thiodiméthylénique*, *dithiotriméthylénique*, etc.



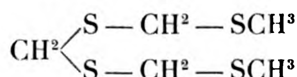
Ces composés sont naturellement trop instables pour pouvoir être isolés tels quels, mais on a décelé leur présence par deux méthodes distinctes :

Le produit brut a été traité par une solution d'iode dans de l'alcool ; de cette façon, les mercaptans ont été transformés en *sulfures* :

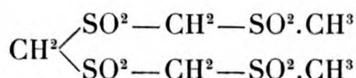


Ces sulfures sont stables et bien cristallisés.

En chauffant le mélange des mercaptans avec de l'iodure de méthyle et de la potasse, on obtient les éthers méthyliques correspondants :



On traite ensuite ces éthers par le permanganate de potasse dilué, et on les transforme en sulfones.



$$CH^2\begin{matrix}\diagup SO^2-CH^2-SO^2.CH^3\\ \diagdown SO^2-CH^2-SO^2.CH^3\end{matrix}$$

Ces sulfones sont aussi très stables et peuvent parfaitement servir à caractériser les mercaptans correspondants.

Action de l'ammoniaque et des amines. — L'ammoniaque transforme, comme on le sait, l'aldéhyde formique est un composé basique, l'*hexaméthylène tétramine*, qui est connu depuis longtemps, mais sur la constitution duquel on a discuté fort longtemps sans arriver à un résultat définitif.

L'hexaméthylène tétramine a pour formule brute $C^6H^{12}Az^4$. Elle forme des sels bien cristallisés dont la majeure partie ont la formule



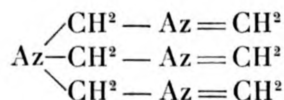
$$C^6H^{12}Az^4,HX,$$

ce qui conduirait à admettre que l'hexaméthylène tétramine est une base monacide.

En second lieu, les quatre atomes d'azote sont tertiaires, car l'hexaméthylène tétramine ne donne pas de dérivés nitrosés, et elle ne se laisse pas diazoter.

Enfin, l'hexaméthylène tétramine fournit par réduction tantôt de la méthylamine, tantôt de la triméthylamine et de l'ammoniaque.

De toutes les constitutions qui ont été proposées, c'est celle de M. Brochet qui correspond le mieux aux propriétés qui viennent d'être indiquées. Cette constitution est la suivante :



$$Az\begin{matrix}\diagup CH^2-Az=CH^2\\ -CH^2-Az=CH^2\\ \diagdown CH^2-Az=CH^2\end{matrix}$$

On y trouve, en effet, un azote différent des autres; et elle permet d'expliquer la formation de la triméthylamine aussi bien que celle de la monométhylamine. Elle n'explique toutefois ni la stabilité du *dinitrate*, $C^6H^{12}Az^4,2AzO^3H$, ni la non-existence des *hexaiodures* et des *hexabromures*.

L'hexaméthylène tétramine ne présente par elle-même qu'un intérêt théorique. Il n'en est pas de même de l'*action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux*.

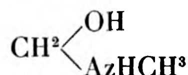
Lorsqu'on chauffe un mélange de formol et de chlorure d'ammonium, on obtient de l'acide carbonique, de la méthylamine et de la triméthylamine; la proportion relative de ces deux bases dépend de l'alcalinité ou de l'acidité du milieu, et de la quantité d'aldéhyde formique employée.

La triméthylamine se forme principalement lorsque le formol est en excès. On obtient, au contraire, surtout de la monométhylamine lorsqu'on fait agir sur le mélange de formol et de chlorure d'ammonium un réducteur acide tel que la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique. Cette réaction qui a été étudiée par MM. Trillat, Cambier, Brochet et Delépine, a été brevetée en Allemagne.

L'action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux présente encore un certain intérêt à un autre point de vue; elle permet d'expliquer, c'est tout au moins l'avis de M. Trillat, l'existence des méthylamines dans les vinasses de betteraves.

L'aldéhyde formique ne paraît pas pouvoir exister à l'état libre dans les plantes, car elle se fixe presque instantanément sur les matières albuminoïdes d'origine animale ou végétale en donnant naissance à des combinaisons insolubles dans l'eau; mais ces combinaisons se dédoublent probablement pendant la macération des betteraves, et la formaldéhyde se trouve alors en présence de sels ammoniacaux sur lesquels elle peut réagir librement.

L'aldéhyde formique s'unit aussi très facilement aux amines de la série grasse, en donnant naissance, suivant les conditions dans lesquelles on opère, à des méthylénamines, telles que la *triméthyltriméthylénamine* $(CH^3Az = CH^2)^3$, ou à des amido-alcools tels que l'*alcool méthylamidométhylique*



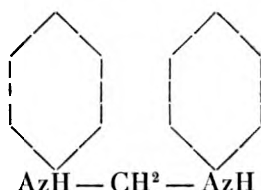
$$CH^2\left\langle\begin{matrix}OH\\AzHCH^3\end{matrix}\right.$$

Dans le premier cas, la formaldéhyde réagit comme une aldéhyde, dans le second comme un glycol méthylénique (Trillat, Henry).

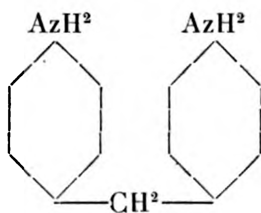
La *combinaison d'aldéhyde formique et d'aniline* est intéressante surtout par le fait qu'elle sert à déceler les plus petites traces de formol. Cette combinaison a reçu le nom d'*anhydroformaldéhydaniline;* elle possède vraisemblablement la formule $(C^6H^5Az = CH^2)^3$, et se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

Toutes les *amines primaires* et *secondaires* de la série aromatique fournissent des combinaisons analogues, qui n'offriraient par elles-mêmes qu'un intérêt restreint si elles n'étaient en réalité des termes de passage entre les amines et les dérivés amidés du diphénylméthane.

MM. Eberhard et Welter ont montré, en effet, que lorsqu'on fait agir une molécule d'aldéhyde formique sur deux molécules d'aniline ou de toluidine, en présence d'un alcali, on obtient d'abord la *méthylènediimide* correspondante :



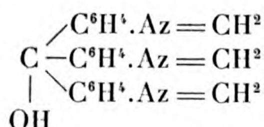
Mais si l'on chauffe ce composé avec du chrorhydrate de l'amine ou simplement avec de l'acide chlorhydrique concentré, on lui fait subir une transposition moléculaire, et l'on obtient le p. diamido-diphénylméthane ou l'un de ses homologues.



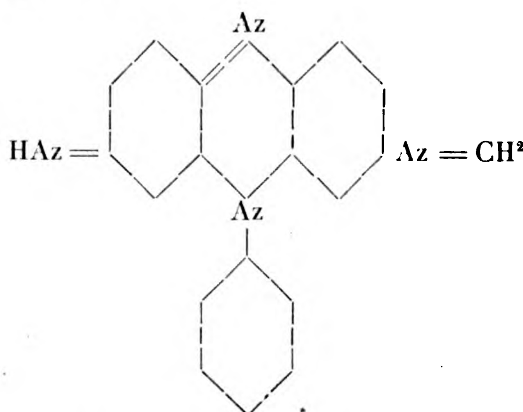
La fixation du groupe CH^2 se fait toujours en position para lorsque celle-ci est libre; dans le cas contraire, elle se fait en ortho. C'est le cas, par exemple, de la p. toluidine.

Cette réaction est utilisée en pratique sur une grande échelle; mais les deux phases de la réaction sont réunies en une seule.

M. Trillat a essayé d'utiliser les combinaisons des colorants amidés avec la formaldéhyde ; mais ces *couleurs transformées* sont extrêmement peu stables, et leur teinte ne s'écarte guère de celle du composé primitif. Parmi ces substances, je citerai le *violet à l'aldéhyde formique*.



qui est très voisin du violet à l'aldéhyde de M. Lauth, et la *safranine transformée*.



Produits de condensation de l'aldéhyde formique. — L'aldéhyde formique se distingue nettement des autres aldéhydes de la série grasse par le fait qu'elle ne s'aldolise pas en présence des acides, qui ne l'altèrent pas à froid.

Elle présente néanmoins une facilité de condensation remarquable qui s'exerce lorsqu'on la laisse en contact pendant un certain temps avec des substances extrêmement variées ; les alcalis, les carbonates alcalins ou alcalino-terreux, certains sels, et même des métaux tels que le fer et l'étain, ont la propriété de transformer l'aldéhyde formique en une aldose en C^6 qui a reçu le nom de *formose ;* quelquefois on obtient un isomère de ce composé, la *pseudo-formose*. Ces deux composés ont été étudiés principalement par M. Tollens et par M. Loew.

L'aldéhyde formique est susceptible de se condenser avec

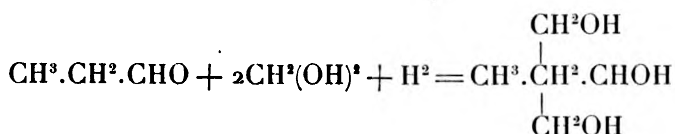
d'autres aldéhydes ou même avec les cétones de la série grasse, en présence de la chaux ou de la baryte. Elle se comporte dans ce cas comme un glycol et en même temps comme un agent réducteur.

Le mécanisme de ces condensations est extrêmement curieux, quoique fort simple à schématiser. Il peut être dédoublé en deux phases qui sont :

1° La substitution du groupement CH^2OH à tous les atomes d'hydrogène qui sont reliés au carbone immédiatement voisin du groupement cétonique ou aldéhydique ;

2° La réduction, aux dépens d'une molécule d'aldéhyde formique, de ce groupement aldéhydique ou cétonique.

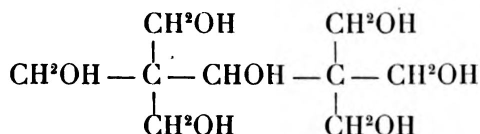
Ainsi l'aldéhyde acétique $CH^3\,CH^2\,CHO$ se combinera à deux molécules d'aldéhyde formique ou plutôt de son hydrate avec élimination de deux molécules d'eau, et le radical CHO sera réduit en même temps par une troisième molécule d'aldéhyde, ce qui pourra s'écrire



$$CH^3.CH^2.CHO + 2CH^2(OH)^2 + H^2 = CH^3.\underset{\displaystyle CH^2OH}{\overset{\displaystyle CH^2OH}{|}}\!\!\!\!C.CHOH$$

Le composé ainsi obtenu a reçu le nom de *pentaglycérine*.

De même, avec l'acétone, on obtiendra un composé en C^9 qui sera six fois alcool primaire et une fois alcool secondaire :



$$CH^2OH - \underset{CH^2OH}{\overset{CH^2OH}{C}} - CHOH - \underset{CH^2OH}{\overset{CH^2OH}{C}} - CH^2OH$$

Le produit de la réaction est en réalité un anhydride interne de cet alcool : l'anhydroennéaheptite.

D'autres produits de condensation, non moins intéressants, ont été obtenus avec l'acide pyruvique, l'aldéhyde acétique, etc. ; ces composés ont été étudiés par M. Tollens et par ses élèves.

Action des alcools. — L'aldéhyde formique réagit très facilement sur les alcools en présence d'un déshydratant ou d'un

agent de condensation tel que l'acide sulfurique ou le chlorure ferrique.

Dans les deux cas, on obtient les éthers du glycol méthylénique auxquels on pourra donner le nom de *formals* par analogie avec les acétals.

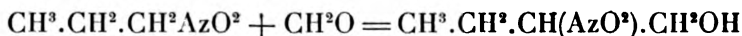
Ces formals sont en général des liquides à odeur assez agréable, qui peuvent quelquefois remplacer l'aldéhyde formique dans certaines réactions. Il suffit, en effet, de les chauffer avec de l'acide sulfurique dilué pour les dédoubler en alcool et en aldéhyde.

Action des carbures nitrés. — Parmi les réactions de l'aldéhyde formique qui présentent de l'intérêt au point de vue de la chimie pure, il en est encore une qui mérite d'être mentionnée. Je veux parler de l'action du formol sur les carbures nitrés, qui a été étudiée tout spécialement par M. L. Henry.

Cette réaction s'effectue simplement lorsqu'on projette quelques grains de carbonate de potasse anhydre dans le mélange équimoléculaire de carbure et de formaldéhyde.

Elle donne naissance à des *alcools nitrés*, un groupement CH^2OH se substituant à un des atomes d'hydrogène reliés au carbone du groupement $CAzO^2$.

Ainsi, avec le nitropropane primaire, on obtiendra du nitrobutanol



$$CH^3.CH^2.CH^2AzO^2 + CH^2O = CH^3.CH^2.CH(AzO^2).CH^2OH$$

Action du formol sur les composés aromatiques. — D'après ce qu'on a pu voir jusqu'à présent, l'aldéhyde formique réagit dans la série grasse, beaucoup plus par son groupement fonctionnel que par sa nature méthylénique.

Dans la série aromatique, c'est l'inverse. Les condensations effectuées au moyen de l'aldéhyde formique sont les mêmes, ou à quelques exceptions près, que celles que l'on peut faire avec le chlorure de méthylène. Seul l'agent de condensation diffère : c'est l'acide sulfurique.

D'une façon générale, une molécule d'aldéhyde formique s'unit à deux molécules de carbure, ou de dérivés nitrés ou amidés, ou de phénols, ou d'acides aromatiques, pour donner naissance aux dérivés correspondants du diphénylméthane.

Les brevets pris sur ces réactions ne se comptent plus actuellement, ils sont tous bâtis sur le même type : *condensation d'une molécule de formaldéhyde avec deux molécules de nitrophénol ou d'acide naphtylamine sulfonique, etc., et oxydation du produit par le chlorure ferrique ou par un agent analogue.*

J'indiquerai en passant de quelle façon la condensation se fait, au point de vue de la position que prend le groupement méhylénique dans le noyau.

Dans le cas d'une amine, la substitution se fait en position para, ou, si celle-ci est déjà occupée, en position ortho. Mais, dans ce dernier cas, la condensation n'est pas toujours possible.

Dans les dérivés nitrés, le groupement CH^2 se substitue en position méta, à moins qu'il n'y ait en même temps un groupement phénolique, auquel cas ce dernier dirige la substitution.

La présence du groupement CO^2H facilite beaucoup la condensation.

Cette application de l'aldéhyde formique à la fabrication des matières colorantes a pris aujourd'hui une importance énorme, depuis que le procédé de M. Trillat a permis de la préparer à bas prix et *en grande quantité.*

Parmi les composés aromatiques, les phénols font bande à part. Lorsqu'on traite un phénol par l'aldéhyde formique en présence de potasse, de soude, de zinc en poudre, d'oxyde de plomb ou d'un carbonate alcalin, on obtient un mélange de deux *phénols alcools,* ortho et para.

Un groupement CH^2OH s'est substitué dans le moyen aromatique à un atome d'hydrogène. C'est ainsi que le phénol ordinaire fournit un mélange d'alcools ortho et para oxybenzylique, et le gayacol de l'alcool vanillique

Cette réaction rappelle tout à fait celle qui donne naissance aux phénols acides.

Parmi les combinaisons de l'aldéhyde formique, je ne citerai plus que celles qu'elle forme avec certains *tannins,* avec l'*aloïne* par exemple. Ces combinaisons peuvent, d'après M. Merck, être employées en médecine.

Application de l'aldéhyde formique, comme antiseptique et comme agent de désinfection.

Les vapeurs aussi bien que les solutions de formol ont un pouvoir microbicide très intense. Ainsi, des bouillons ensemencés de bacille d'Eberth restent clairs lorsqu'on les place sous une cloche à côté d'un récipient qui renferme une solution d'aldéhyde formique. De plus, si l'on prélève une parcelle de cette culture au bout d'une demi-heure seulement pour la transporter dans un nouveau bouillon, celui-ci reste stérile. Il en est de même des *bacilles de la décomposition*, *du charbon*, etc. Mais, malgré cela, la toxicité de la formaldéhyde est bien moindre que celle de l'aldéhyde acétique; une injection sous-cutanée n'est pas mortelle chez un cobaye lorsqu'elle est faite à raison de 5 à 6 décigrammes par kilogramme. La formaldéhyde agit aussi sur certains ferments, tels que le ferment acétique, le ferment butyrique, etc., tandis qu'elle est sans action aux mêmes doses sur la diastase et sur le ferment alcoolique. Aussi a-t-elle été employée avec succès dans la fabrication du sucre et dans la distillerie pour empêcher les fermentations secondaires.

Ces propriétés antiseptiques de l'aldéhyde formique ont suggéré à M. Trillat l'idée de les utiliser pour converser les matières alimentaires, solides ou liquides. Lorsqu'un morceau de viande a été plongé dans une solution diluée de formol, il peut être ensuite exposé à l'air pendant une quinzaine de jours sans qu'on observe le plus petit commencement de décomposition; l'affinité de la viande pour les vapeurs de formol est même si grande que si l'on fait passer un courant d'air chargé de ces vapeurs dans un tube rempli de déchets de viande, l'air sort du tube sans renfermer la moindre trace de formol.

Malheureusement, dans cette action du formol sur les matières alimentaires, les albuminoïdes sont transformés en substances absolument insolubles dans l'eau comme dans la plupart des réactifs. Il suffit de placer sous une cloche deux capsules renfermant l'une du blanc d'œuf, l'autre une solution de formol, pour qu'au bout de très peu de temps l'albumine soit transformée en une masse dure, complètement insoluble.

La gélatine subit une modification analogue : elle conserve toutefois toutes ses propriétés sauf la solubilité, mais elle gonfle encore à l'humidité comme la gélatine ordinaire.

Il résulte de là qu'il est impossible d'utiliser l'aldéhyde formique pour conserver les matières alimentaires sous peine de les rendre complètement inassimilables.

Par contre, le formol a été employé avec succès dans les préparations anatomiques. Il transforme la peau en une matière dure qui présente sous le microscope le même aspect que la peau tannée.

Mais l'application la plus importante du formol est celle qui a trait à la désinfection des locaux contaminés.

Ici, les vapeurs de formol seules trouvent leur emploi, et encore ces vapeurs doivent-elles être absolument sèches, sans cela les gouttelettes de solution abandonneraient en s'évaporant des dépôts de trioximéthylène dont l'odeur est très désagréable et ne disparaît pas, même par une ventilation énergique.

Pour obtenir ces vapeurs sèches de formol, M. Trillat se sert de trois procédés dont l'un est basé sur la régénération du formol à partir de ses solutions.

On ne peut pas évaporer ou distiller du formol sans qu'une partie de ce dernier se polymérise ; par contre, si l'on chauffe sous pression une solution de formol à 4 p. 100 avec une certaine quantité de chlorure de sodium ou plutôt de chlorure de calcium, la formaldéhyde se dégage à l'état de vapeurs absolument sèches.

L'appareil de M. Trillat se compose simplement d'un autoclave en cuivre muni d'un manomètre, d'un robinet et d'un tube abducteur dont l'extrémité pénètre dans la pièce que l'on doit désinfecter. On dissout d'abord le sel dans le formol, puis on introduit le tout dans l'autoclave qui ne doit être rempli qu'aux deux tiers, et l'on chauffe jusqu'à ce que la pression atteigne 3 atmosphères. On ouvre alors le robinet du tube abducteur.

La durée de la désinfection dépend de la grandeur de la pièce et un peu de la température. On peut admettre qu'une heure suffit pour que tous les germes pathogènes soient détruits lorsque la capacité de la chambre ne dépasse pas 100 mètres cubes.

Les deux autres appareils à production de vapeurs de formal-

déhyde sont basés sur l'oxydation de l'alcool méthylique par l'oxygène de l'air, en présence de platine ou de corps poreux. L'un d'eux est constitué par une chaudière sur laquelle sont placés concentriquement une série de tubes analogues à ceux qui servent à la fabrication industrielle de l'aldéhyde formique.

Le troisième appareil est construit sur le principe de la lampe de Volhard. Il se compose en somme d'une série de lampes à alcool méthylique dont les mèches sont surmontées de spirales de platine qui restent incandescentes après l'extinction de la flamme.

Ces applications de l'aldéhyde formique à la fabrication des matières colorantes et à la désinfection sont loin d'être les seules. On se sert encore du formol pour préparer les plaques photographiques, pour débarrasser les plantes de certains parasites, etc.

Recherches qualificatives et dosage de l'aldéhyde formique.

La recherche de l'aldéhyde formique a été un problème des plus importants, lorsqu'on s'en servait pour conserver les matières alimentaires.

Ce problème n'a pas été résolu d'une façon complète, car lorsque le formol s'est combiné à une matière albuminoïde il est très difficile, sinon impossible, de l'en régénérer.

Pour déceler la présence du formol libre, il existe deux réactions très sensibles, basées sur la transformation de l'aldéhyde formique en *anhydroformaldéhydaniline* et en *tétraméthyldiamidobenzhydrol.*

Dans le premier cas, on traitera le liquide suspect préalablement filtré par une solution aqueuse d'aniline à 3 p. 100. En présence de formol on percevra, plus ou moins rapidement, un trouble blanc ou même un précipité.

La seconde réaction consiste à chauffer la substance à analyser avec de la diméthylaniline et de l'acide sulfurique concentré, à chasser ensuite l'excès de diméthylanilinepar un courant de vapeur, et à oxyder le résidu par l'oxyde puce de plomb en présence d'acide acétique.

Dosage. — Il existe un grand nombre de méthodes de dosage de l'aldéhyde formique. Aucune n'est d'ailleurs parfaite.

On a proposé de doser l'aldéhyde formique :

1° En déterminant la quantité d'argent précipité d'une solution d'azotate ;

2° En titrant le formol par l'ammoniaque ;

3° En transformant l'aldéhyde formique en acide formique au moyen de la potasse bouillante, et en titrant ensuite l'excès de cette dernière.

4° En pesant l'anhydroformaldéhydaniline obtenue avec un excès d'aniline ;

5° En combinant le formol avec l'hydroxylamine.

La méthode la plus sûre consiste à transformer le formol en hexaméthylène tétramine, en employant un excès d'ammoniaque titrée ; on entraîne ensuite l'excès d'ammoniaque au moyen d'un courant de vapeur, et on titre cet excès. Il faut déterminer préalablement l'acidité de la solution de formol.

Ce procédé n'a qu'un défaut : l'hexaméthylènetétramine est dissociée légèrement, et par suite entraînée par le courant de vapeur. Comme elle possède une réaction alcaline, il en résulte que les résultats sont légèrement trop forts.

Rôle de l'aldéhyde formique dans la physiologie végétale.

Ce dernier paragraphe sera court : on sait, en effet, bien peu de choses sur le rôle véritable de l'aldéhyde formique dans la formation des tissus végétaux.

On a constaté, il y a fort longtemps, que certaines cellules (spirogyra) jouissaient de la faculté de réduire les solutions d'argent très diluées. Ce pouvoir réducteur n'est pas détruit lorsqu'on plonge ces cellules dans des solutions de sels de strychnine, tandis qu'il disparaît si l'on fait la même expérience avec du sulfate de cuivre.

La formaldéhyde n'a jamais été isolée d'une façon certaine ; on a obtenu un liquide plus ou moins réducteur en distillant avec de l'eau les parties vertes des plantes, et c'est tout.

On peut donc dire que si l'aldéhyde formique existe dans les plantes, ce n'est qu'un produit de transformation intermédiaire

entre l'acide carbonique et les hydrates de carbone; ces synthèses s'effectuent uniquement sous l'ifluence de la chlorophylle.

On a montré que certains sels d'urane jouissaient de la propriété de transformer l'acide carbonique en dérivés formiques; d'autre part, on a pu nourrir certaines plantes avec de l'acide méthylène sulfureux et observer la formation d'amidon.

La synthèse totale est donc possible; mais le processus est sûrement encore inconnu, car la cellule végétale est bien différente d'un laboratoire de chimie organique.

Si cet article avait eu pour but l'histoire complète de la formaldéhyde, il aurait été fort incomplet. Une monographie telle que celle-là nécessiterait dix ou douze fois la place que ce court résumé peut occuper, elle paraîtra prochainement dans le deuxième Supplément du *Dictionnaire* de Würtz. En attendant, comme l'étude du formol peut être considérée comme achevée, il nous a paru utile de condenser en quelques pages les principales propriétés et les applications de ce composé qui est certainement l'un des plus actifs et des plus intéressants de la chimie organique.

BIBLIOGRAPHIE ET SOMMAIRES

I. — BIBLIOGRAPHIE

La formaldéhyde et ses applications pour la désinfection des locaux contaminés (A. Trillat).

La lecture de la brochure de M. Trillat donne à celui qui la fait consciencieusement l'idée d'un plaidoyer éloquent. L'auteur y soutient énergiquement la cause de l'aldéhyde formique, « le désinfectant par excellence », et il entoure ses assertions d'un grand nombre de descriptions et d'expériences.

Le but principal de M. Trillat a été, en écrivant ce traité, de faire connaître les qualités antiseptiques et de répandre l'emploi de la formaldéhyde dont il a découvert les procédés de préparation en grand.

Aussi, son livre renferme-t-il, à côté de pages très intéressantes, des énumérations un peu longues d'expériences de désinfection qui toutes ont fourni des résultats probants. Il eût peut-être suffi de citer quelques cas particulièrement intéressants, et on ne peut que regretter que la première partie de la brochure de M. Trillat soit incomplète au point que l'auteur n'a même pas signalé l'emploi de l'aldéhyde formique dans la fabrication des matières colorantes.

On trouve, en effet, au commencement du livre de M. Trillat quelques aperçus sur la constitution de l'aldéhyde formique et du trioxyméthylène (je signale en passant une hypothèse un peu hasardée sur la constitution du formol commercial), et sur la préparation de ces corps. Puis vient une revue très sommaire des réactions de la formaldéhyde qui se borne à peu près à son action sur l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, et à la recherche et aux procédés de dosage de l'aldéhyde formique, et la première partie se termine sur quelques remarques à propos du rôle de l'aldéhyde formique dans la physiologie végétale.

Le tout forme un total de 17 pages. C'est un bien court espace pour contenir l'histoire chimique d'un des composés les plus actifs et les plus intéressants de la chimie organique.

La deuxième partie de la brochure est réservée à peu près exclusivement aux applications à la désinfection.

Je dois toutefois faire ressortir de cette agglomération les quelques pages dans lesquelles l'auteur décrit l'action de l'aldéhyde formique sur les albuminoïdes et sur les ferments ; on trouve là des faits extrêmement intéressants, qui méritent vraiment la place qu'ils tiennent dans l'ouvrage. Ce chapitre est suivi de pages moins intéressantes dans lesquelles on rencontre de l'historique, et les expériences de désinfection.

Entre temps M. Trillat décrit la préparation de l'aldéhyde formique à l'état de vapeur, son action sur les viandes et sur les pièces anatomiques.

Ces faits qui sont fort peu connus auraient mérité de tenir un peu plus de place par rapport à l'antisepsie, et il est permis de regretter que le livre de M. Trillat n'eût pas été un peu plus chimique.

P. Freundler.
Docteur ès sciences.

II. — SOMMAIRES

Bulletin de la Société chimique de Paris.

20 *novembre* 1896. Mémoires présentés à la Société chimique : Guye (Ph.-A.) : Isomérie de position et pouvoir rotatoire. — Lefèvre (Léon) : Sur la réaction de Schiff appliquée à la fuchsine acide. — Lindet (L.) : Caractérisation et extraction des acides citrique et malique au moyen de la quinine et de la cinchonine. — Lindet (L.) : Dosage de l'amidon dans les graines de céréales. — Lumière frères et F. Seyfwetz : Sur l'emploi des aldéhydes et des acétones en présence du sulfite de soude, dans le développement de l'image latente photographique. — Raoult (F.-M.) : Cryoscopie de précision ; application aux solutions de chlorure de sodium. — Extraits des mémoires publiés en français : Besson (A.) : Action du gaz bromhydrique sur le chlorure de thiophosphoryle. — Bourgeois (E.) : Recherches sur les aptitudes réactionnelles des dérivés bromés organiques. — Delacre (H.) : Sur la synthèse du benzène par l'action du zinc-éthyle sur l'acétophénone. — Emerling (O.) : Analyse d'un émail. — Fabre (Charles) : Sur le dosage de la potasse. — Gassmann (Ch.) : Sur le péridinitronaphtalène. — Henriet : Dosage rapide de l'acide carbonique dans l'air et les milieux confinés. — Perrier (G.) : Combinaisons du chlorure d'aluminium avec les phénols et leurs dérivés. — Vandenberghe (A.) : Sur le molybdène. — 5 *décembre* 1896. Mémoires présentés à la Société chimique : Blanc (G.) : Action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique. — Bertrand (Gab.) : Sur la séparation de la laccase et de la tyrosinase contenues dans le suc de certains champignons. — Delépine (Marcel) : Hexaméthylène-amine et ses dérivés nitrosés : thermochimie. — Guinchant : Décomposition du sulfate de mercure par l'eau. Loi des modules thermochimiques. — Lepierre (Charles) : Dosage de l'acide phosphorique dans les eaux potables. — Muller (J.-A.) : Sur le dosage des acides lactique et succinique libres dans les vins. — Muller (J.-A.) : Sur la volatilisation de l'acide lactique et de ses anhydrides à la température ordinaire et sur l'entraînement de l'acide lactique par la vapeur d'eau. — Muller (J.-A.) : Sur l'acide lactique contenu dans les vins d'Algérie. — Extraits des mémoires publiés en français : Bancke (H.) : Sur l'amide de l'acide phénylpropiolique. — Bancke (H.) : Action de l'ammoniaque sur les

éthers phényldibromopropanoïques. — BOESEKEN (J.) : Sur la condensation de Claisen. — DAM (W. van) : Action des hypobromites alcalins sur la succindiamide. — EKENSTEIN (W. Alberda van) : Sur la d.-mannose cristallisée. — EKENSTEIN (W. Alberda van) et C.-A. LOBRY DE BRUYN : Sur les méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl-, benzyl-, phénylhyrazones et les β-naphtylhydrazones des sucres. — FRANCHIMONT (A.-P.-N.) et de H. van ERP : Action des alcalis sur les nitramines neutres aliphatiques. — UMBGROVE (H.) et A.-P. FRANCHIMONT : Sur l'allylméthylnitramine. — FRANCHIMONT (A.-P.-N) et H. UMBGROVE : Sur la méthylnitramine, la diméthylnitramine et un de ses isomères. — HENRY (L.) : Sur divers alcools nitrés. — HENRY (L.) : Recherches sur la volatilité des composée carbonés. De la volatilité des composés chloro-nitrés et bromo-nitrés. — HENRY (L.) : Sur les divers composés tri-méthyléniques. — HENRY (L.) : Analyse de la nitroglycérine. — HENRY (L.) : Recherches sur les dérivés monocarbonés. — § XI. Sur la condensation du méthanal avec les paraffines nitrées. — HENRY (L.) : Recherches sur les dérivés monocarbonés. — § XII. Sur la condensation des alcools alcoylamidométhyliques avec les paraffines nitrées. — HENRY (L.) : A propos d'une prétendue erreur. — HOLLEMAN (A.-F.) : Sur l'oxalène monoamidoxime et l'hydroxyloxamide. — HOLLEMAN (A.-F.) : Sur les fulminates. — HOLLEMAN (A.-F.) : Sur la préparation du phénylacétylène. — LOBRY DE BRUYN (C.-A.) : Sur l'hydrazine libre. — LOBRY DE BRUYN (C.-A.) : Actions des iodures d'alcoyles sur l'hydroxylamine. — Observations sur l'action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur les amides. — SMITS (A.) : Sur l'azoture de magnésium. — UMBGROVE (H.) et A.-P. FRANCHIMONT : Sur l'allylméthylnitramine. — VANDEVELDE (A.) : Des affinités de l'hydrogène moléculaire à chaud. Action sur l'arsenic et l'antimoine. — VANDEVELDE (A.) : Recherches sur l'acide phénoxacétique. Son action sur l'éther chloracétique. — 20 *décembre* 1896. Extraits des procès-verbaux des séances. — Mémoires présentés à la Société chimique. — MOISSAN (H.) : Sur un échantillon de charbon noir du Brésil. — MOISSAN (H.) : Étude de quelques météorites. — MOISSAN (H.) : Etude du graphite extrait d'une pegmatite. — MOISSAN (H.) : Etude de quelques variétés de graphite. — MOISSAN (H.) : Action du silicium sur le fer, le chrome et l'argent. — MOISSAN (Henri) : Sur le carbure de manganèse. — MOISSAN (Henri) : Etudes des borures de nickel et de cobalt. — MOISSAN (H.) : Étude de la fonte et du carbure de vanadium. — MOISSAN (H.) : Sur une nouvelle méthode de préparation des alliages. — MOISSAN (H.) : Sur la formation des carbures d'hydrogène gazeux et liquides par l'action de l'eau sur les carbures métalliques. Classification des carbures. — MOISSAN (H.) : Recherches sur le tungstène. — MOISSAN (H.) : Sur la solubilité du carbone dans le rhodium, l'iridium et le palladium. — MOISSAN (H.) : Etude du carbure de lanthane. — MOISSAN et ÉTARD : Sur les carbures d'yttrium et de thorium. — MOISSAN (H.) et F. LENGFELD : Sur un nouveau carbure de zirconium. — MOISSAN (H.) et Ch. MOUREU : Action de l'acétylène sur le fer, le nickel, le cobalt réduits par l'hydrogène et la mousse de platine. — ROSENSTIEHL (A.) : Action de l'iodure de méthyle sur les solutions aqueuses du « violet cristallisé », du « vert malachite » et du « bleu méthylène ». Hydrolyse de ces matières colorantes. — SCHEURER-KESTNER : Attaque de la fonte et du fer par la soude caustique en fusion, sous pression. — SENDERENS (J.-B.) : Sur un nouveau mode de combinaisons métalliques. Alliage du cadmium avec l'argent et le cuivre. — WEISBERG (J.) : Sur la solubilité du sulfite de chaux dans l'eau pure et dans les liquides sucrés. — 5 *janvier* 1897. Extraits des procès-verbaux des séances. — Mémoires présentés à la Société chimique : BERG (A.) : Sur le mode de formation de l'élatérine dans l'ecballium eleterium. — BOURGET (Paul) : Sur le parabenzoyltoluène. — HÉBERT (Alex.) : Note sur la sève (II). — COLLET (A.) Action des chlorures d'acides halogénés sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. — COLSON (Albert) : Amides et fluorures d'acides synthétiques. — LESCŒUR (H.) : Sur l'hydrate formé par le carbonate de potasse et sa dissociation. — LESCŒUR (H.) : La neutralité des

sels et les indicateurs colorés. — LESCŒUR (H,) : Sur le dosage alcalimétrique des métaux. — LESCŒUR (H.) : Sur le dosage alcalimétrique des métaux. — LESCŒUR (H.) : Sur le dosage alcalimétrique des métaux. — LESCŒUR (H.) · Sur le dosage alcalimétrique des métaux. — LESCŒUR (H.) : Sur le dosage alcalimétrique des métaux. — MOISSAN : Sur la présence du sodium dans l'aluminium préparé par électrolyse. — MOISSAN (H.) : Analyse de l'aluminium et de ses alliages. — MOISSAN (H.) : Etude du carbure d'uranium. — THOMAS-MAMERT (R.) : Constitution des dérivés aminofumariques et aminomaléiques. — Extraits des mémoires publiés en français : DEFACQZ (E.) : Caractères analytiques des combinaisons du tungstène. — DUSSY (J.) : Chaleur spécifique du soufre à l'état de viscosité. — HENRY (Louis) : Sur de nouveaux composés triméthyléniques. — VILLARD (P.) : Combinaison de l'argon avec l'eau. — Bibliographie. — GUICHARD (P.) : Industrie de la distillation. — 20 *janvier* 1897. Extrait des procès-verbaux des séances. — Mémoires présentés à la Société chimique : DELÉPINE (Marcel) : Hexamétylène-amine : sels et hydrates. Thermochimie. — LUCAS (Maurice) : Les méthodes de dosage du phosphore et du soufre dans le fer, l'acier et la fonte. — LUCAS (Maurice) : Application de la méthode de dosage colorimétrique du plomb au dosage du soufre dans le fer, l'acier et la fonte. — LESCŒUR (H.) : Sur le dosage alcalimétrique des métaux. — LESCŒUR (H) : Sur le dosage alcalimétrique des métaux — LESCŒUR (H.): Sur le dosage alcalimétrique des métaux. — LESCŒUR (H.) : Sur le dosage alcalimétrique des métaux. — LESER (Georges) : Sur la préparation d'une méthylhepténone synthétique. — MOUREU (Ch.) Sur le bromovératrol. — PERDRIX (L.) Action du permanganate de potasse sur les alcools polyatomiques et leurs dérivés. — REVERDIN (Frédéric) : Sur la migration de l'atome d'iode dans les dérivés de l'anisol et du phénetol (II). — SCHEURER-KESTNER : Remarques à propos d'une Note relative à l'oxydation du sulfure de sodium par l'électrolyse. — Extraits des mémoires publiés en français : BARRET et JANDRIER : Recherches et dosage des nitrés dans les eaux. — CHRÉTIEN (Paul) : Action de l'acide sulfurique et l'iode sur l'acide iodique. — DELAUNEY : Succession des poids atomiques des corps simples. — LEDUC (A.) : Sur les densités de l'azote, de l'oxygène de l'argon et la composition de l'air atmosphérique. — SCHLŒSING fils (Th.) : Uniformité de la répartition de l'argon dans l'atmosphère. — SCHUTZENBERGER (P.) et BOUDOUARD : Sur les terres du groupe yttésique contenues dans les sables monazités. — 5 *février* 1897. Extrait des procès-verbaux des séances. — Mémoires présentés à la Société chimique : CAZENEUVE (P.) : Sur la distinction de la fuchsine S et de la fuchsine ordinaire soumise à la réaction de Schiff. — CAZENEUVE (P.) : Sur la transformation des phénols sulfonés dérivés du camphre en orthocrésoldinitré. — CAZENEUVE (P.) : Sur la constitution du camphre et les phénols nitrés dérivés. — CAZENEUVE (P.) : Sur quelques sels ou quelques dérivés de l'orthocrésoldinitré. — COLSON (Albert) : Sur quelques expériences de chimie. — HALLOPEAU (L.-A) : Sur les combinaisons antimoniotungstiques, et sur la séparation du tungstène et de l'antimoine. — PONSOT (A.): Cryscopie de précision, Réponse à M. Raoult. — ROSENSTIEHL (A.) : Sur le prétendu tétrachlorhydrate de leucaniline. Réponse à M. Miolati. — SCHULTEN (A. de) : Essais de production de composés isomorphes avec la kaïnite et d'un composé isomorphe avec la tachhydrite. — SCHULTEN (A. de) : Production des carnallites bromées de potassium et d'ammonium. — SCHULTEN (A. de) : Existe-t-il un chlorure ou un bromure double hydraté de sodium et de magnésium. — VERLEY (Albert) : Action des alcalis sur le citral. Préparation de la méthyltheptenone. — Extraits des mémoires publiés en français : HENRY (Louis et Paul) : Sur la préparation du glycol éthylénique.

Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris.

4 *janvier* 1897. Etat de l'Académie au 1er janvier 1897. — M. WOLF est élu Vice-Président pour l'année 1897. — MM. BORNET et DARBOUX continueront à faire

partie de la Commission centrale administrative pour l'année 1897. — M. A. Cornu, Président sortant, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie, et les changements survenus parmi les Membres et les Correspondants pendant le cours de l'année 1896. — Chauveau (A.) et J. Tissot : Effets de la variation combinée des deux facteurs de la dépense énergétique du muscle sur la valeur des échanges respiratoires, témoins de cette dépense, dans le cas de contraction statique. Confirmation des renseignements donnés par l'étude isolée de ces deux facteurs (poids de la charge, degré de raccourcissement du muscle) sur les rapports de la dépense avec la valeur de la force élastique qui en résulte. — M. H.-L. Lechappe adresse une note relative à un appareil générateur et distributeur du gaz acétylène. — MM. Augé, Bertrand, Guntz, Marbec, Paqué adressent leurs remercîments à l'Académie pour les distinctions accordées à leurs travaux. — Rambaud et F. Sy : Observations de la nouvelle comète Perrine (8 décembre 1896), faites à l'observatoire d'Alger (équatorial coudé de $0^m,318$). — Vicaire (E.) : Etude expérimentale sur la consommation d'eau des locomotives. — Dongier (B.) : Variation de la biréfringence accidentelle du quartz avec la direction de la compression. — Ditte (A.) : Action exercée sur les solutions de sels haloïdes alcalins par les bases qu'elles renferment. — Metzner (René) : Action de l'ammoniaque sur le bichlorure de tellure. — Pélabon (H.) : Sur l'absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide. — Gassmann (Ch.) : Sur la production de vanilline à l'aide de l'acide vanilloylcarbonique. — Gassmann (Ch.) : Sur la transformation de l'eugénol en isoeugénol. — Balland : Sur les principaux blés consommés en France. — Charrin et de Nittis : Influence du système nerveux sur les effets obtenus par l'injection des sérums d'animaux vaccinés. — Binet (A.) et Vaschide (N.) : Influence des différents processus psychiques sur la pression du sang chez l'homme. — Bordas (L.) : Les tubes de Malpighi des Orthoptères. — Caullery (Maurice) et Mesnil (Félix) : Sur les *Spirorbis :* symétrie de ces Annélides et enchaînement phylogénique des espèces du genre. — Perrier (Edmond) : Remarques à l'occasion de la Note de MM. *Caullery* et *Mesnil*. — Lapparent (A. de) : Sur l'histoire géologique des Vosges. — Meunier (Stanislas) : Sur l'époque de formation des sables phosphatés à la surface de la craie brune. — Bulletin bibliographique. — Errata. — 11 *janvier* 1897. M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle a faite dans la personne de M. *Gould*, correspondant de la section d'astronomie. — Lœwy : Notice sur l'œuvre scientifique de *Benjamin Apthorp Gould*. — Girard (Aimé) et Fleurent (E.) : Recherches sur la composition des blés français et étrangers. — Rayet (G.) : Observations de la comète périodique de Brooks (1889, *v*-1896, *c*), des comètes de Giacobini (1896, *d*), Brooks-Spéra (1896, *e*), Perrine (1896, *f*), Perrine (1896, *g*), faites au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux, par MM. *G. Rayet*, *L. Picart* et *F. Courty*. — M. Gautier (Armand) présente à l'Académie son ouvrage « Leçons de Chimie biologique, normale et pathologique ». — MM. Berthelot, Cornu, Mascart, Sarrau, Maurice Lévy, sont nommés membres d'une Commission chargée de désigner un jeune savant français auquel sera accordé l'encouragement fondé par la Société Royale de Londres, en mémoire du physicien Joule. — M. P. Carles adresse un mémoire intitulé : « Hygiène alimentaire ; vin rouge et vin blanc. » — MM. G. Besançon et E. Aimé adressent une note relative à un projet de « traversée aérienne de l'Europe centrale. » — M. O. Julien adresse un mémoire intitulé : « De la raréfaction de l'air dans les ballons ». — Heine (B.) : Ouverture d'un pli cacheté, déposé en 1844 et relatif à diverses questions de Chirurgie. — M. Berthelot présente à l'Académie un volume intitulé : « Scritti intorno alla teoria moleculare ed atomica ed alla notazione chimica, di *S. Cannizzaro*. » — Bigourdan (G.) : Nébuleuses nouvelles, découvertes à l'Observatoire de Paris (*suite*). — Eginitis (C.) : Observation des étoiles filantes du 12 décembre 1896. — Perchot (J.) : Remarques sur la méthode de Gauss pour la détermination des orbites des petites planètes. — Delauney :

Distances du système solaire. — Liouville (R.) : Sur le mouvement d'un solide dans un liquide indéfini. — Pellat (H.) : Au sujet de la note de M. *Delsol*, intitulée : « Sur une machine thermique. » — Demerliac (R.) : Sur la variation de la température de fusion avec la pression. — Moureaux (Th.) : Sur la valeur absolue des éléments magnétiques au 1er janvier 1897. — Otto (Marius) : Sur la densité de l'ozone. — Colson (Albert) : Décomposition des sulfures métalliques par l'acide chlorhydrique. — Lemoult (P.) : Sur la polymérisation de quelques composés cyaniques (Rectification à la précédente note sur le $Cy^3 Cl^3$). — Minguin (J.) : Dimorphisme des succinates de camphols $\overset{+}{\alpha}$ et $\overset{-}{\alpha}$; isomorphisme des succinates de camphols $\overset{+}{\alpha}$ et $\overset{-}{\alpha}$ et des succinates d'isocamphols $\overset{+}{\beta}$ et $\overset{-}{\beta}$. — Blaise (Edmond) : Action du cyanure de potassium sur les olides 1 4. — Cavalier (J.) : Ethers phosphoriques de l'alcool allylique. — Petit (P.) : Sur une différence entre les levures hautes et basses. — Dastre (A.) et Floresco (N.) : Contribution à l'étude du ferment coagulateur du sang. — Broca (André) et Richet (Charles) : Période réfractaire dans les centres nerveux. — Malaquin (A.) : Évolution des Monstrillides (*Hæmocera* n. g., *Danae* Clpd. et *Hæmocera filigranarum* n. sp.). — Janet (Charles) : Sur les rapports du *Discopoma comata* Berlese avec le *Lasius mixtus* Nylander. — Viala (P.) : Sur le développement du Rot blanc de la Vigne (*Charrinia diplodiella*). — Lugeon (Maurice) : Le Rhône suisse tributaire du Rhin. — M. Stodolkiewitz (A.-J.) adresse une note « Sur les équations différentielles totales d'ordre 2nd à plusieurs variables indépendantes ». — Candidats présentés, dans la section de Zoologie, pour la place vacante par le décès de M. *Sappey* : 1° MM. *H. Filhol* et *L. Vaillant* : 2° MM. *Joannes Chatin, Dareste, Mathias Duval, Giard.* — Bulletin bibliographique. — 18 *janvier* 1897. Berthelot : Recherches sur l'hélium. — Berthelot : Remarques sur les chaleurs spécifiques des gaz élémentaires et sur leur constitution atomique. — Lippmann (G.) : Méthodes pour comparer, à l'aide de l'étincelle électrique, les durées d'oscillation de deux pendules reglés sensiblement à la même période. — Lecoq de Roisbaudran : Classification des éléments chimiques. — Potain et Serbanesco : Radiographies des extrémités, recueillies chez des sujets affectés de goutte ou rhumatisme chronique. — M. Filhol est élu membre de la section d'Anatomie et Zoologie, en remplacement de feu M. *Sappey*. — M. H.-L. Lechappe adresse de nouveaux détails sur son appareil producteur d'acétylène. — M. Aug. Coret adresse le projet d'un instrument destiné à apprécier les mouvements d'ascension ou de descente des aérostats. — M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, les trois premiers numéros d'une « Revue mensuelle de Physique et de Chimie et de leurs applications industrielles ». — Schutzenberger : Remarques sur la publication précédente. — Le Comité de réception des « Naval Architects » d'Angleterre invite l'Académie à se faire représenter au Congrès international des Ingénieurs et Architectes s'occupant de constructions maritimes, qui sera tenu à Londres au mois de juillet prochain. — MM. P. Lebeau, J. Bossert adressent des remercîments à l'Académie, pour les distinctions accordées à leurs travaux. — Bigourdan (G.) : Nébuleuses nouvelles découvertes à l'Observatoire de Paris (*suite*). — Rossard (F.) : Observations de la comète Perrine (1896, décembre, 8) faite à l'observatoire de Toulouse (équatorial Brunner de 0m, 25). — Painlevé (P.) : Sur les intégrales premières des systèmes différentiels. — Autonne : Sur les pôles des fonctions uniformes à plusieurs variables indépendantes, — Fabry (Eugène) : Sur les séries de Taylor. — Le Roux : Sur l'équation des télégraphistes. — Benoist (L.) : Loi de transparence des gaz pour les rayons X. — Viard (G.) : Sur la vitesse de la réduction de l'acide chromique par l'acide phosphoreux, — Besson (A.) : Action des hydrogènes sulfuré et sélinié sur le chlorure de phosphoryle. -- Cazeneuve (P.) : Sur quelques sels et quelques dérivés de l'orthocrésol dinitré. — Bouveault (E.) : Action du chlorure d'éthyloxalile sur le pseudocumène et le mésitylène. — Balland : Sur la

diminution de la matière azotée dans les blés du département du Nord. — Prévost et R. Radzikowski : De l'influence de la section de la moelle épinière, dans sa région cervicale, sur la réplétion du cœur paralysé par l'électrisation. — Gerber (C.) : Influence de la température et de l'aliment sur le quotient respiratoire des moisissures. — M. Mirinny adresse une Note tendant à démontrer que les vibrations lumineuses sont longitudinales. — M. J. Romanet adresse une note relative à un projet d'utilisation des vagues comme force motrice. — Errata. — 25 *janvier* 1897. Chatin : Allocution prononcée en remettant à M. *Faye* la médaille frappée à l'occasion du cinquantième anniversaire de sa nomination à l'Académie. — Faye : Réponse à cette allocution. — Listes de candidats présentés à M. le Ministre de l'Instruction publique pour trois places d'astronomes, actuellement vacantes à l'Observatoire de Paris : première place : 1° M. *Paul Henry*, 2° M. *Bossert;* deuxième place : 1° M. *Bigourdan*, 2° M. *Renan* ; troisième place : 1° *Callandreau*, 2° M. *P. Puiseux*. — M. Tschermak est nommé correspondant pour la section de Minéralogie, en remplacement de M. *Prestwich*. — Guyon : Rapport verbal sur le contenu d'un pli cacheté, ouvert sur la demande des héritiers de M. *B. Heine*, et relatif à diverses questions de Chirurgie. — M. G. Camps adresse une Note relative à un « frein à vis, à action verticale sur rail. » — M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats, pour une place de Membre titulaire du Bureau des Longitudes, laissée vacante par le décès de M. *Fizeau*. — M. le Ministre de la Guerre invite l'Académie à lui donner son opinion sur les modifications à apporter aux prescriptions actuellement en vigueur, pour l'établissement des lignes télégraphiques dans le voisinage des magasins d'explosifs. — M. le Secrétaire perpétuel communique à l'Académie une lettre de M. *Schering*, signalant quelques errata dans les « Œuvres de Gauss ». — M. C. Flagey, M. H. Parenty, M. Raoul Varet adressent des remercîments à l'Académie, pour les distinctions accordées à leurs travaux. — Deslandres : Photographie d'une protubérance extraordinaire. — Painlevé (P.) : Sur les intégrales premières de la Dynamique et sur le problème des *n* corps. — Guillaume (Ch.-Ed.) : Sur la dilatation des aciers au nickel. — Radiguet : Fluorescence des matières vitrifiées, sous l'action des rayons Röntgen. — Pérot (Ch.) et Fabry (Ch.) : Sur un électromètre absolu destiné à la mesure des petites différences de potentiel. — Moussard (Ernest) : Appareil d'optique, au moyen duquel on voit en relief, et dans leur sens normal, les objets moulés ou gravés en creux. — Maneuvrier (G.) et J. Fournier : Sur la détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques de l'acétylène. — Boisseau du Rocher : Courants à intermittences rapides. Générateur. Effets physiques ; effets physiologiques ; effets thérapeutiques. — Guntz et Masson : Action de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone sur l'aluminium. — Granger (A.) : Sur les phosphures de chrome et de manganèse. — de Gramont (A.) : Spectres des métalloïdes dans les sels fondus : silicium. — Guye (Ph.-A.) et Mlle Aston (E.) : Influence de la température sur le pouvoir rotatoire. — Causse (H.) : Sur deux triéthylène-diphénylhydrazines isomériques α et β. — Oechsner de Coninck : Sur un homologue supérieur de l'urée. — De Zograf (Nicolas) : Nouvelles recherches sur le système nerveux embryonnaire des Crustacés — Catois : Sur l'histologie et l'anatomie microscopique de l'encéphale chez les Poissons. — Menegaux (A.) et J. Cochon : Sur la biologie de l'Hylésine brillant. — Jourdain (S.) : Sur l'accouplement pseudo-larvaire de quelques Sarcoptides plumicoles. — Bordage (Edmond) : Phénomènes d'autotomie observés chez les nymphes de *Monandroptera inuncans* Serg. et de *Raphiderus scabrosus* Serv. — M. E. Maumené adresse une noto « Sur les gaz dégagés dans l'eau par les carbures métalliques ». — 1er *février* 1897. M. le Ministre de l'Instruction publique adresse ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. *Filhol*, dans la Section d'Anatomie et Zoologie. — Appell (Paul) : Sur un mode d'inversion des intégrales multiples. — Picard (Emile) : Sur l'intégration de

certaines équations différentielles par des séries. — M. Lechappe (H.-L.) adresse de nouveaux détails sur son appareil producteur d'acétylène. — M. Boullerot (A.) adresse un projet d'emploi de signaux de nuit, phosphorescents, sur les lignes de chemins de fer. — M. Coret (Aug.) adresse une Note relative à un nouvel instrument destiné à apprécier les mouvements d'ascension et de descente des aérostats. — M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance : le 4e volume de « l'Aérophile », divers Ouvrages de MM. *Malcolm, A.-C. Fraser* et de M. *Painlevé*. — Roger (E.) : Distances du système solaire. — Painlevé (P.) : Sur les intégrales quadratiques des équations de la Dynamique. — Enrico de Montel : Sur les lois de l'intérêt. — Vaschy : Généralisation de formules d'Électromagnétisme. — Joubin (P.) : Sur la conductibilité moléculaire des sels en dissolution étendue. — Remy et Contremoulin : De la radiophotographie des parties molles de l'homme et des animaux. — Guye (Ph.-A.) et J. Guerchgorine : Isomérie de structure et pouvoir rotatoire. — Patein (G.) : Constitution des combinaisons de l'antipyrine avec les phénols. — Hanriot et L. Camus : Sur le dosage de la lipase. — Dr Melnicoff-Rasvédenkoff (N.) : Sur une nouvelle méthode de préparation des pièces anatomiques. — Bordas (F.) et Sig. de Raczkowski : Séparation de la glycérine dans les vins par entraînement au moyen de la vapeur d'eau. — Letat (L.-A.) : Contribution à l'étude de l'action du zinc sur les vins rouges. — Amaudrut (Alexandre) : Structure et mécanisme du bulbe chez les Mollusques. — Zograf (Nicolas de) : Sur une méthode de préparation des Rotateurs. — Gal (Jules) : Le castoréum du Gardon. — Roze (E.) : Nouvelles recherches sur les *Amylotrogus*. — Prunet (A.) : Les formes du parasite du black rot, de l'automne au printemps. — Baretge. — Sur les effets du filage de l'huile. — Delauney adresse une Note intitulée : « Relations entre les masses du Système solaire. » — M. J. Marty adresse une nouvelle Note relative à diverses questions de Mécanique céleste. — Liste de candidats présentés par la Section de Mécanique, pour la place laissée vacante par le décès de M. *Resal* : 1° M. *Bazin*; 2° M. le Général *Sebert*; 3° MM. *Kœnigs, Lecornu, Félix Lucas, Vicaire, Vieille*. — Bulletin bibliographique.

Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale.

Décembre 1896. Discours prononcé par MM. Haton de la Goupillière et S. Jordan aux obsèques de M. A. Tresca. — Addition au rapport de MM. Brüll et Hirsch sur la distribution Lencauchez-Durant pour locomotives. — Transmission de la chaleur par les parois des cylindres métalliques, expériences de MM. English et Bryan Donkin. — Conveyeur Dodge. — Accouplement flexible Sperry. — Akatène à billes Kohlmeyer. — Alimentation automatique pour chaudière Normand-Sigaudi et Yarrow. — Poinçonnage et découpage des rondelles pour dynamos. — Forets à circulation d'huile. — Leproux : Revue des progrès de l'industrie minière. — Ronna : Assainissement des villes et des cours d'eau aux Etats-Unis. — Jérémiah Head : Méthodes américaines et anglaises pour la fabrication des tôles d'acier. — Wellmann : Description de quatre laminoirs américains. — Trempe de l'acier à l'acide phénique. — Analyse du cuivre industriel par voie électrolytique.

Journal de Physique.

Janvier 1897. Amagat : Vérification d'ensemble de la loi des états correspondants de Van der Waals. — Chassy : Sur une expérience électro-capillaire. — Fontaine : Influence de l'état électrique d'une surface liquide sur la chaleur de vaporisation de ce liquide. — Julius : Un nouveau dispositif pour protéger des appareils de mesure sensibles contre les vibrations du sol. — Lugol : Minimum de déviation dans le prisme. Démonstration élémentaire. — Vandevyver : Loi de l'action photographique des rayons X.

Revue universelle des Mines et de la Métallurgie.

Janvier 1897. BORDEAUX (Albert) : Etudes sur les champs aurifères de l'Afrique du Sud. — DERCLAYE : Note sur une nouvelle perforatrice par rodage, mue à bras d'hommes (Système Liesens). — THIME (J.) : Laboratoire de mécanique de l'institut des mines de Saint-Pétersbourg. — Expériences sur les pompes éjecteurs.

L'Éclairage électrique.

9 *janvier* 1897. PELLISSIER (G.) : Les progrès de l'électricité en 1896 : la traction électrique et les produits des forces électriques. — GUILBERT (F.) : Le nouveau matériel générateur de la Société d'éclairage et de force. — BRYLINSKI (E.) : Sur la difficulté de réaliser un câble téléphonique sous-marin. — ARMAGNAT (H.) : Appareils étalonnés. — 16 *Janvier*. HESS (A.) : Le progrès de l'électricité en 1896 ; Electricité appliquée. — MOUTIER (A.) : La station centrale de Buda-Pesth. — DUGALD JACKSON (C.) : La corrosion électrolytique par le courant de retour des tramways. — ARMAGNAT (A.) : Appareils étalonnés : voltmètres. — BLONDIN (J.) : Sur l'origine des rayons de Röntgen.

Annales de Chimie et de Physique, 7e série, t. X.

Janvier. VARET (R.) : Action de AzH^3 sur le cyanure de zinc, sur le cyanure de Hg et sur les combinaisons avec les sels halogènes. — BAYRAC (H.) : Nouvelle méthode de préparation des paraquinones au moyen des iodophénols. — PONSOT (A.) : Recherches sur la congélation des solutions aqueuses étendues. — BROCHET (A.) : Action du chlore sur les alcools secondaires.

Journal de Pharmacie et de Chimie, t. V, no 1.

1er *janvier*. TANRET (C.) : Action du nitrate d'ammoniaque sur l'*Aspergillus niger*. — BOURQUELOT (E.) : Nouvelles recherches sur le ferment oxydant des champignons ; son action sur les amènes aromatiques. — LAILLER : De l'acidité urinaire. — CHARRIN : Les capsules surrénales au point de vue biologique.

Annales de la Science agronomique, t. II, 3e fasc.

1896. BONAME (P.) : Station agronomique de l'île Maurice, Rapport sur les travaux de 1895. — PENSA (Ch.) : Etude sur la situation agricole et industrielle de l'Egypte. — GRANDEAU (L.) : Les scories de déphosphoration.

Revue de Viticulture.

9 *janvier* 1897. FONTAINE (L.) : Les treuils de défoncement. — GOUIRAUD (G.) : La casse des vins. — HOUDAILLE : Vitesse de dissolution de quelques sels employés comme engrais de la vigne. — CHAUZIT : Engrais propres à la vigne. — CAPLAT : Notes sur mes essais d'acclimatation des vignes en Normandie. — 16 *janvier*. MATHIEU : Le tirage des vins de Champagne. — FONTAINE : Les treuils de défoncement. — LEENHARDT : Les meilleurs raisins blancs de table et de cuve dans le Midi. — SENTUPÉRY : La taille d'Alicante-Bouschet. — SALOMON (Etienne) : La conduite de la vigne en cordon.

Bulletin de la Société française de Photographie.

1er *janvier* 1897. Liste des Membres. — Congrès de Berne, 1896. — Réunion de l'Association littéraire et artistique internationale. — DAVANNE : De la propriété

du type. — HOUDAILLE : Méthode d'essai d'un révélateur. — KLERJOT : Sur l'obtention des trois phototypes monochromes pour la reproduction des couleurs en phototypogravure. — WALLON : Nécrologie. Berthiot. — Brevets. — 15 *janvier* 1897. Procès-verbal de la séance du 8 janvier 1897. — Correspondance. La Société stéphanoise remercie les Membres du jury. — FALLER : Indications utiles à mettre dans les Guides. — Création du *Bulletin* de la Société d'excursion des Amateurs de photographie. — La Société photographique de Picardie demande que la Société française veuille bien être sa Correspondante. — Hommage d'un objectif pour les collections, par la maison *Steinheil*. — Réclamation de M. POULENC. — Lanterne de projections à la disposition des Sociétaires. — Récompenses à la suite du concours entre les élèves du cours de Photographie. — OTTO LUND : Offre d'un obturateur pour prix du concours de 1897. — La création de la Société de la région est de Paris. — Comptes rendus des séances de la Société de Savoie. — Comptes rendus du Secrétaire de l'Union nationale des Sociétés photographiques. — Hommage d'Ouvrages. — Lettre de M. PECTOR. — GRAVIER : Châssis négatif, abandonné au domaine public. — M. LIPPMAN nommé Président de la Société. — CHENAL et FERROU : Papier Martin. — SCHÆFFNER : Collection de portraits. — HOUDAILLE : Conservation des plaques dans les pays tropicaux. — HŒRN : Utilisation des lampes d'hôtel comme lampes de laboratoire. — DOSNE : Sur le renforcement des épreuves radiographiques. — AUDRA : Sur les papiers au bromure et au chlorure de MM. Guilleminot et Roux. — HOUDAILLE : Sur la conservation des plaques dans les pays tropicaux. — SCHÆFFNER : Collection de portraits. — Chronique. — Revue des journaux. — *Métacarbol*. — GARNIER : Sur la conservation des épreuves positives et négatives. — ALBERT : Emploi de l'aluminium pour les impressions par la lumière. — Traitement du papier à grain en pyramide de Schaeffelen. — Brevets.

Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux.

Janvier 1897. SIGALAS (C.) : Intérêts professionnels : Compte rendu des travaux de l'année 1896. — CANUYT : Compte rendu du Trésorier pour l'exercice 1896. — BARTHE et SOULARD : Travaux originaux : Sur la Stérilisation des objets de pansement à l'hôpital Saint-André de Bordeaux. — Procès-verbal de la séance du 10 décembre 1896. — Bibliographie.

Les Matières colorantes. Revue des brevets de teinture et chimie industrielle, publiée par D.-C. BACRI, 64, *boulevard de Belleville, à Paris*.

Novembre 1896.

258050. Colorants de triphénylméthane, **J. Rod. Geigy et Cie** ; — 258051. Aldéhydes aromatiques, **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline** ; — 258141. Extraction d'acide tartrique des déchets, **Schmitz et Toenges** ; — 258144. Colorants de triphénylméthane, **Jules Ville** ; — 258146. Teinture pour velours de coton, **O. Cosseret** ; — 239469. Addition de vanilline, **Haarmann et Reimer** ; — 258253. Acides amidonaphtolsulfoniques, **Léonhart et Cie** ; — 258254. Colorants d'azoxyamines, **Société des M. C. de Saint-Denis** ; — 258288. Colorants de naphtaline et d'azoxyamines. **Société des M. C. de Saint-Denis** ; — 231188. Addition de matières colorantes, **Vidal** ; — 258395. Colorants d'oxyphénanthronaphtazines, **Badische** ; — 256579. Addition homovanilline, **von Heyden** ; — 258466 Combinaisons intermédiaires, **Dr M. Lange** ; — 258490. Cuir tanné chromé pour la teinture, **Avellis** ; — 258521. Colorants azoïques, **J. Rod. Geigy et Cie** ; — 258521. Addition au brevet ci-dessus, **J. Rod. Geigy et Cie** ; — 258734. Colorants azoïques, **Weiss** à Charlottenbourg ; — 253735. Diamido-oxy-diphényl, **Manufacture lyonnaise** ; — 258758. Colorants sur la fibre,

Farbenfabriken; — 258783. Colorants d'acide salicylique, **Manufacture lyonnaise**; — 258869. Traitement des soies en teinture, **R.-C. Bonnet et Cie**.

Décembre 1896.

258917. Appareil formogène, **Richard**; — 258978. Matières colorantes sulfurées directes, **Vidal**; — 259111. Procédé de blanchiment, **Ranson**; — 259195. Mordançage de la laine, **Boehringer**; — 259288. Fabrik vanilline, **Siegfried**; — 255452. Addition colorants de dinitronaphtaline, **Badische**; — 256156. Addition colorants diazoïques, **Compagnie Parisienne**; — 259420. Colorants des rhodamines et du rhodol, **Société de Bâle**; — 259509. Colorant noir sulfuré, **Manufacture lyonnaise**; — 259646. Colorants sulfoniques, **Petersen et Cie**.

Annalen der Physik und der Chemie (Wiedmann) (Berlin), nº 11 (1896).

Quincke : Sur les rotations dans les champs électriques constants. — Elster et Geitel : Sur une action résiduelle photo-électrique des rayons cathodiques. — Wiedeburg : Réfractomètre interférentiel pour ondes électriques. — Wien : Action d'un cadre restangulaire parcouru par un courant sur une bobine à section circulaire. — Kahle : L'électrodynamomètre absolu de Hemlholtz, son emploi pour la mesure de la tension de l'élément de Clarke. — Jaeger et Wachsmuth : L'élément normal au cadmium. — Richard : Action des rayons de Röntgen sur un jet de vapeur. — Busch : Sur les décharges oscillantes des condensateurs. — Kawalki : Variation du pouvoir diffusif avec la concentration initiale dans les dissolutions étendues. — Stern : Influence de la pression sur la constante de quelques acides. — Biernacki : Quelques remarques sur l'amalgame d'aluminium. — Meyer : Note sur les constantes élastiques du nickel, de l'or, du platine et de l'aluminium purs. — Pulfrich : Influence de la température sur la réfraction des métaux.

Elektrochemische Zeitschrift (Berlin).

Janvier 1897. Silberstein (Ludwig) : Les formes discontinues des prétendus courants électriques. — Lessing (Albert) : Nouveaux charbons pour électrolyse. — Pauli : Séparation des métaux au moyen des anodes solubles. — Gross (Théodore) : Annonce concernant l'essai électrolytique sur le chlore et le soufre. — Weyer : L'électrochimie en 1896.

Annalen der Chemie (Leipzig), vol. 294, 2es parties.

1897. Lipp : Synthèse des dérivés pyridiniques. — Ketrer et Hofacker : Sur l'acide dilévulinique normal. — Wolff : Sur les produits dérivés du pentaméthylène et du R. Pentène. — Wolff et Rudel : Dérivé du pentaméthylène. — Vongerichten : Sur la méthylpseudomorphine et ses relations avec la pseudomorphine et la morphine. — Auschutz : Sur la constitution de la tartrazine. — Limpricht : Sur l'éthylendinitrophényldisulfone.

Zeitschrift für physiologische Chemie (Leipzig), t. XXII, fasc. 4 et 5.

3 *décembre* 1896. Bauer (M.) : Forme cristalline du chlorhydrate d'histidine. — Escombe (F.) : Chimie des membranes des lichens et des champignons. — Milroy (T.) : Combinaisons albumineuses de l'acide nucléique et de l'acide thymique; leurs relations avec les nucléines et paranucléines. — Kleine (F.) : La formilide dans les échanges chez les animaux. — Hammarsten (O.) : Les sels calcaires solubles dans l'organisme. — Boudzynski (S.) et Humnich (V.) : Rôle de la cholestérine. — Schulze (E.) : Combinaisons azotées cristallisables dans les embryons végétaux.

— WINTERNITZ (H.) : Le sang des animaux nouveau-nés. — NEESEN (F.) : Pompe à mercure pour mesurer les gaz du sang (1 fig.).

Zeitschrift fur praktische Geologie (Leipzig), n° 12.

Décembre. GAEBLER (C.) : Le bassin houiller de Silésie. — BEYSCHLAG (F.) : Les mines à l'exposition de Budapest.

Centralblatt für Bakteriologie (Leipzig), 2e partie (technologie, etc.), n° 21.

30 *novembre.* STUTZER (A.), BURRI (R.) et R. MAUL : La faculté d'accommodation du *Bacillus radicicola* dans un milieu de culture étranger. — AMPOLA (G.) et E. GARINO : La dénitrification. — WITTLIN (J.) Influence : supposée des rayons Röntgen sur les bactéries. — N° 22. *décembre.* BEIJERINCK (M.) : Particularité de l'amidon soluble. — ID. : Fermentation butyrique normale. — MULLER-THURGA (H.) : Diminution de l'acidité du vin. — RULLMANN (W.) : *Cladothrix dichotoma et odorifera.* — STUTZER (A.) et HARTLER (R.) : Formation des nitrates.

The Chemical News (Londres).

8 *janvier* 1897. BREARLEY : Estimation du manganèse. — MOREHEAD et G. de CHALMOT : La fabrication du carbure de calcium. — PENNINGTON : Dérivés du colombium et du tantale. — LONG : Sur la formation du sulfure d'antimoine. — DA CRUZ MAGALHAES : Recherches du caramel dans les vins ; confusion possible avec les couleurs de la houille. — WAIL (E.-Charles) : La présence du titane. — Laboratoire de Tasmanie. — 15 *janvier.* ACKROYD : Détermination rapide de l'équivalent de l'acide sulfurique et sa place dans l'enseignement de la chimie. — LANDOLPH : Analyse optique de l'urine et détermination exacte des protéides, glucosides et des matières saccharoïdes non fermentescibles. — FIELD (C.) et SMITH : Séparation du vanadium de l'arsenic. — TAGGART et SMITH : Séparation du manganèse de l'acide tungstique. — BENKERT et SMITH : Séparation du bismuth du plomb. — HARDIN : Détermination des masses atomiques d'argent, de mercure et de cadmium par la méthode électrolytique. — MOREHEAD et G. DE CHALMOT : *Id. (suite).* — PENNINGTON : *Id. (suite).*

American Chemical Journal (Baltimore).

Décembre 1896. IRA REMSEN : Recherches sur les deux chlorures isomères de l'acide orthosulfo-benzoïque. — IRA REMSEN et S. R. MC KEE : Purification des chlorures et action de divers réactifs sur eux. — IRA REMSEN et J.-R. HUNTER : Les relations des anilides. — IRA REMSEN et W.-J. KARSLAKE : L'acide orthocyanobenzène-sulfonique. — WHEELER (H.-L.) : Sur la non-existence de deux acides orthophtaliques. — CAMPBELL (E.-P.) : Un carbure pur de fer. — HENTY (Charles-H.) et Homer V. BLACK : Les alcalis trihalides. — DURKEE (Frank-W.) : Action de l'eau du charbon sur le fer. — SCHOBER (W.-B.) : Action de l'acide sulfurique sur l'anisol.

Il nuovo Cimento (Pise).

Novembre 1896. ANELLI (L.) : Sur l'absoption du gaz hydrogène par le platine à diverses températures. — CANTONE : Sur les propriétés classiques des métaux à diverses températures. — MALAGOLI : Sur la différence de phase que produit un voltamètre parcouru par un courant alternatif.

Le Gérant : C. NAUD.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

TOME II. N° 2. FÉVRIER 1897.

LES

ACTUALITÉS CHIMIQUES

REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

LA CHIMIE ORGANIQUE

ET

L'INDUSTRIE DES COULEURS EN FRANCE ET EN ALLEMAGNE

PAR

LÉON LEFÈVRE

Lorsque le temps, accomplissant son œuvre de sélection, aura fait disparaître les détails infinis qui, trop souvent, nous empêchent de voir les grandes lignes d'une époque, nos successeurs seront étonnés, ou tout au moins intéressés par le développement rapide, inouï de certaines industries actuelles. L'une d'elles attire particulièrement l'attention par ses progrès comme par la beauté et l'éclat de ses produits, par les révolutions économiques qu'elle a provoquées, malgré sa jeunesse, et enfin par son influence sur la marche de la chimie organique : c'est l'industrie des matières colorantes organiques artificielles

Nous assistons, en effet, à un spectacle nouveau bien fait pour attirer l'attention. Pendant longtemps, l'industrie s'est contentée d'appliquer, plus ou moins rapidement, les découvertes de la science; elle s'aidait peu ou pas des conseils des savants, qui seuls détenaient alors la puissance du savoir. Mais les exigences pratiques de la vie devenues de plus en plus grandes, la poussée irrésistible d'un ensemble de circonstances économiques, ont amené une production industrielle formidable, d'où une concurrence acharnée, sans cesse en éveil. Pour se défendre, pour

lutter, il fallut s'armer. La science officielle était loin d'avoir suivi la rapide progression de l'industrie; elle ne pouvait répondre aux besoins croissants des industriels.

Sans hésiter, ceux-ci installèrent des laboratoires admirablement outillés, dont ils confièrent la direction à d'habiles chimistes. Ainsi prirent naissance de nombreux et remarquables travaux qui, outre leur côté technique, ont un caractère scientifique marqué qui les place souvent sur le même rang que les publications de la science officielle. Il y a plus: le besoin constant de trouver du nouveau, de devancer quand même le voisin, imprime parfois à ces recherches une originalité dans la conception, une hardiesse dans l'exécution, comparables aux meilleurs mémoires des maîtres. Ces faits sont frappants dans l'industrie des couleurs; non seulement elle marche de l'avant, libre de toute entrave, mais par les découvertes qu'elle suggère, les recherches qu'elle inspire, les moyens qu'elle met à la disposition des chimistes, elle exerce une influence des plus marquées sur les progrès de la chimie organique. C'est ce que je vais montrer.

Ce qui frappe d'abord, c'est le parallélisme du développement de l'industrie des couleurs et de la chimie organique en Allemagne. Ce pays possède actuellement la suprématie dans les deux; et pourtant, il n'a pas vu la naissance des colorants artificiels.

A la France et à l'Angleterre revient l'honneur de la découverte des premières couleurs dites d'aniline C'est en 1856 que W.-H. Perkin trouva la *mauvéine* dont le succès fut si prodigieux. Encore plus chaleureusement fut saluée l'apparition de la fuchsine (1859, Verguin), puis celle du bleu de Lyon (1861, Girard et de Laire, Monnet et Dury), du bleu Nicholson (1862); du vert méthyle (1866, Keisser); du violet de Paris (1862-1866, Lauth), etc.

A cette époque, Paris était un des principaux centres d'enseignement des doctrines nouvelles introduites en chimie par Laurent et Gerhardt, et défendues avec tant d'éclat par Wurtz. Entouré de ses élèves, Friedel, Grimaux, Gautier, Willm, etc., et de savants étrangers, Dewar, Kékulé, Lieben, Lippmann, Mentchoukine, Oppenheim, Williamson, etc., l'illustre maître, par son enseignement et ses découvertes, jetait un brillant éclat sur la nouvelle école atomique.

A cette époque (1868), la Société chimique de Londres existait déjà depuis 1841 et avait 551 *membres*. La même année, la Société chimique de Paris, fondée depuis sept ans, comptait *269 membres*. C'est seulement le 17 novembre 1867 que se constituait la Société chimique de Berlin, et, pour l'année 1868, la liste de ses membres comprend seulement *107 noms*.

Quelle différence entre ces chiffres d'il y a trente ans et ceux que l'on constate aujourd'hui ! Mieux que des phrases, ils indiquent le chemin parcouru, et la comparaison, hélas, est loin d'être à notre avantage !

Pour l'année 1896, la Société chimique de Paris compte *736 membres*, la Société chimique de Londres 2029 (1) *membres*, et celle de Berlin 3129 *membres!*

Pour compléter ces chiffres, il serait intéressant de mettre en regard du nombre de membres, celui des mémoires et la quantité de brevets pris sur les colorants artificiels en France et en Allemagne. J'ai commencé cette statistique, je la publierai quand j'aurai réuni tous les documents.

Toutefois si le nombre des travaux de chimie organique exécutés en France est considérablement inférieur à ceux sortis des laboratoires allemands, il faut reconnaître que parmi eux, il y en a d'extrêmement importants par leurs conséquences.

On peut dire que souvent l'esprit français s'attache moins aux détails que le caractère allemand, et il arrive parfois que nous découvrons des lois générales que nos voisins développent, par les nombreuses applications qu'ils en font. Sans remonter aux admirables travaux de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire, on peut citer les recherches de Lebel, qui, avec celles de Van t'Hoff, ont servi de fondement à la stéréochimie, si étudiée actuellement en Allemagne ; la méthode cryoscopique de Raoult, qui non seulement a doté la chimie organique d'un précieux moyen de déterminer les poids moléculaires, mais a été le point de départ de nombreux travaux sur cette même détermination, par d'autres procédés.

Les statistiques qui montrent l'importance annuelle de l'indus-

(1) Pour 1895.

trie des couleurs artificielles, permettent d'apprécier le mouvement que j'ai indiqué.

La production européenne annuelle est évaluée à 126 millions de francs répartis approximativement de la façon suivante :

Allemagne....	90 millions (1)	106 millions.
Suisse.......	16 —	
France.......	12 —	20 —
Angleterre....	8 — (2)	

Fâcheusement, il est impossible de comparer à ces chiffres ceux qui représentent l'importance de la fabrication des couleurs, à l'origine de leur découverte, car les prix de vente ont subi des écarts énormes, comme l'on peut s'en rendre compte par ce seul fait : la fuchsine cristallisée valait, en 1860, 1 500 francs le kilogramme, elle vaut actuellement moins de 10 francs. Il faudrait donc pouvoir comparer les quantités de couleurs fabriquées, mais ces renseignements font défaut. Toutefois, on peut dire que lors de l'apparition de la fuchsine, à part la maison Geigy, de Bâle, les fabricants du violet Perkin et du nouveau colorant étaient exclusivement anglais et français.

Il semble donc qu'il eût été facile à ces pays de conserver, sinon le monopole de la fabrication des couleurs organiques artificielles, du moins la suprématie dans cette industrie. Pourquoi n'en a-t-il pas été ainsi ? C'est ce que je vais essayer de montrer.

Le fameux procès de la fuchsine, qui accorda à Verguin la propriété exclusive de ce corps par l'application stricte, mais étroite, de la loi française sur les brevets, fut une des causes du transfert, à l'étranger, de la fabrication naissante des couleurs artificielles. S'il faut en croire ce que disait, en 1863, Gerber Keller, l'un des condamnés, les savants ne comprirent pas ou ne devinèrent pas le brillant avenir de l'industrie dont on leur demandait de protéger les débuts par une interprétation plus

(1) Ce chiffre comprend la production des usines mères d'Allemagne et celle de leurs succursales dans les différents pays.

(2) Le professeur Meldola, dans une publication parue il y a quelques années, estimait que les fabricants anglais fournissaient seulement 5 p. 100 des couleurs consommées en Angleterre.

large de la loi sur les brevets. Il s'écriait amèrement : « On nous a abandonnés, on nous a laissés à nos propres forces et à nos seules ressources. Les princes de la science qui auraient dû venir franchement à notre secours, sont restés drapés dans leur dignité. Nous succombons, *mais avec nous succombe l'industrie des couleurs d'aniline !* »

Jamais paroles ne furent plus prophétiques.

Pendant que l'Angleterre se contentait de développer sa grosse industrie chimique, chose relativement facile grâce à ses puissantes richesses minérales, en France les savants restaient dans le domaine des recherches de pure spéculation et ne songeaient guère à faire profiter l'industrie nationale de leurs découvertes en les couvrant par des brevets : chose évidemment très élevée, au point de vue de la conception du rôle de la science dans l'humanité, mais qui aboutit à un état d'infériorité matérielle, quand elle est pratiquée uniquement par une nation et que les autres pays se servent de la science pour faire progresser leur industrie.

De leur côté les fabricants, sauf quelques honorables exceptions, ne firent pas ou ne tentèrent pas de faire les efforts nécessaires pour perfectionner leur industrie, et la diriger d'une façon aussi scientifique et aussi habile qu'allaient le faire nos voisins.

Une autre cause de notre état d'infériorité, ce fut l'opposition presque unanime des savants influents de l'époque à la théorie atomique. On est stupéfait de voir la violence des discussions soulevées par cette théorie, et on sait à quelle hostilité furent en butte Gerhardt et Laurent, les précurseurs des théories actuelles, de la part de Dumas alors tout puissant. Wurtz fut également attaqué avec passion : on accusait ses idées d'être subversives ; leur triomphe, prédisait-on, serait la décadence de la chimie en France ! Entouré d'une petite phalange de fidèles, l'illustre savant tint tête à l'orage et lutta avec énergie contre ses contradicteurs. Il avait affaire à forte partie et, par malheur pour le développement de la chimie organique en France, ses adversaires avaient la haute main sur l'enseignement. Dumas, que sa grande situation rendait prépondérant dans les conseils officiels, Berthelot au Collège de France, ses élèves à l'Ecole

de pharmacie, Frémy au Muséum, Peligot à l'École centrale, Debray et Troost à la Sorbonne, Henri Sainte-Claire Deville à l'École normale, tous dans les facultés, dans les lycées, étaient opposés à la théorie atomique.

Aujourd'hui on commence seulement à s'incliner devant l'évidence des faits ; je dis : on commence, car les vieilles idées se déracinent si difficilement, que l'on voit encore, dans les programmes d'admission des grandes écoles du gouvernement, la théorie des équivalents à côté de la théorie atomique, comme si ces deux théories pouvaient marcher ensemble ! Mais que de temps perdu et quelle responsabilité pour ceux dont l'opposition a été un obstacle au progrès de la chimie !

Tout, d'ailleurs, contribua aux progrès de l'industrie des couleurs à l'étranger.

A Zurich, dès 1855, s'ouvrait une école polytechnique fédérale (*le Polytechnicum de Zurich*), qui par son organisation excellente, la largesse de vues de ses promoteurs assura à la Suisse une pléiade de chimistes habiles, qui firent progresser tout à la fois et la science et l'industrie chimique. C'est qu'en effet cette école n'était pas uniquement fondée pour délivrer des parchemins ; les jeunes étudiants n'y vinrent pas dans le but seul d'obtenir un grade, mais bien pour s'initier à la pratique de la chimie, pour éveiller en eux l'esprit de recherches qui, plus tard, leur suscitera des découvertes.

L'introduction, dans la Confédération germanique, de l'industrie des couleurs, précéda la centralisation du mouvement chimique et ne fut peut-être pas étrangère à ce qui se manifesta, fin 1867, par la création de la Société chimique de Berlin. Les industriels eurent-ils l'habileté d'intéresser les savants à leurs usines, ou les savants, d'eux-mêmes, apportèrent-ils leurs travaux aux industriels ? Il serait oiseux de discuter cette question ; ce qu'il faut retenir, c'est que de cet accord admirable, de cette collaboration féconde sortit ce magnifique essor qui porta la chimie organique et l'industrie des matières colorantes à l'apogée où nous les voyons aujourd'hui.

Dès 1862, grâce à la maison Simpson, Maulde et Nicholson qui mit à sa disposition plusieurs kilogrammes de produits purs, A.-W. Hofmann put exécuter ses remarquables et intéressants

travaux, d'où sortit la connaissance exacte de la composition centésimale, de la fuchsine, du bleu de Lyon (fuchsine triphénylée), de la chrysaniline.

En 1868, la maison Martius, de Berlin, procura à Graebe et Liebermann une livre d'anthracène impur ; c'était, pour l'époque, une quantité considérable d'un corps encore presque inconnu. Ce fut le point de départ de la belle synthèse de l'alizarine, rendue bientôt industrielle, par la *Badische Anilin und Soda fabrik*, et *Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning*.

Les travaux de Baeyer et de ses élèves sur les phtaléines donnèrent naissance à de nouvelles couleurs intéressantes, fabriquées de suite par des maisons allemandes et suisses. Dans ses belles recherches, qui aboutirent à la synthèse de l'indigo, le même savant fut aidé par la grande fabrique allemande : Badische Anilin und Soda fabrik, qui lui acheta ses premiers brevets, et dans la suite lui fournit en abondance les matières premières.

Le vert malachite, découvert par Dœbner, fut exploité par l'*Actiengesellschaft fur Anilin fabrikation*. Les découvertes si remarquables des O. et E. Fischer, Hepp, Witt, Nietzki, etc., furent toute suscitées ou utilisées par les maisons fabriquant les couleurs.

En France, de très honorables traditions continuaient à maintenir la chimie dans les recherches spéculatives; les savants n'avaient pour eux ni les moyens ni les produits mis si généreusement, chez nos voisins, à la disposition des savants par les usines de matières colorantes; et, il faut bien le dire, leur goût ne les portait pas vers cet ordre d'idées : quiconque s'occupait d'industrie était regardé avec quelque dédain et ses travaux passaient en quelque sorte inaperçus. Et pourtant, si la France a produit un certain nombre de travaux, affirmant qu'elle ne se désintéressait pas entièrement de cette si intéressante industrie des couleurs organiques artificielles, elle le doit à ceux que j'appellerai les *volontaires de la science :* les Béchamp, les Girard, les de Laire, les Horace Kœchlin, les Charles Lauth, les Monnet, les Maurice Prud'homme, les Auguste Rosentiehl, etc., tous n'occupant aucune situation officielle.

En ce qui la concerne, l'industrie française compta peut-être

trop sur elle-même et, sauf quelques exceptions, ne chercha pas à intéresser à son développement ceux dont le concours éclairé lui aurait certainement profité.

De cette mauvaise entente naquit une fâcheuse situation, chacun restant chez lui et se traitant réciproquement de haut. C'est cependant une grave erreur de croire qu'il est possible d'avancer dans ces conditions; la science en souffre, l'industrie en périclite. Aujourd'hui, plus que jamais, l'avenir appartient à la nation qui saura grouper toutes ses forces vives pour marcher de l'avant; savants et industriels ne doivent pas l'oublier et, pour tardif en France que sera cet accord, il serait désastreux de le différer et surtout de le repousser.

L'exemple de nos voisins doit nous servir.

Non seulement les usines allemandes ont profité des recherches des savants, mais elles ont organisé dans leurs laboratoires une véritable armée de chimistes dont le labeur journalier contribue à enrichir la chimie d'une foule de corps nouveaux.

C'est encore là un aspect curieux de la question qui nous occupe : à savoir l'influence de l'industrie des couleurs sur les progrès de la chimie organique. Aux débuts, les couleurs dérivèrent naturellement des corps connus, et ceux qui, comme l'aniline, la diméthylaniline, étaient des plus rares, ne tardèrent pas, par les demandes du commerce, à devenir abondants et bon marché; ce fut déjà une facilité donnée aux recherches de chimie pure, car les laboratoires disposèrent d'un certain nombre de corps, qui longtemps étaient restés des curiosités de collection.

Puis, les corps connus épuisés, les usines élargirent le champ de leur action en faisant la synthèse de nouvelles matières premières, qui bientôt formèrent des séries entières, dont les propriétés et souvent les constantes physiques furent déterminées avec soin.

Chose bizarre, pendant que certains de ces corps se fabriquent par milliers de kilogrammes, officiellement ils n'existent pas, bien que décrits dans les brevets. C'est que les recueils scientifiques, même le *Traité de chimie organique* de Beilstein, *ignorent* les brevets. On consent bien, dans quelques publications, à en donner des résumés; mais on ne va pas jusqu'à considérer

comme sérieuses les descriptions qu'ils donnent des corps dont ils protègent la préparation.

A mesure que la chimie des couleurs augmentait son champ d'action par de nouvelles connaissances, elle devenait de plus en plus entreprenante. Habituée couramment à démolir partiellement, pour les réédifier ensuite différemment, les corps les plus compliqués, à triturer les molécules et les groupes de toutes les façons possibles, à les pétrir pour en éliminer les parties gênantes, conserver ou introduire d'autres éléments intéressants, rien ne l'arrête plus. Elle surmonte toutes les difficultés : le maniement des corps les plus dangereux (chlorures de phosphore, oxychlorure de carbone) lui devient facile, et les pressions formidables de 100 atmosphères ne sont pas un obstacle pour elle.

Elle ne se soucie pas de respecter les traditions; sans être arrêtée même par les règles établies qui voudraient imposer aux corps des propriétés fixes et immuables, sans que l'on puisse leur en attribuer d'autres, comme autrefois on voulait que l'atomicité d'un corps fût chose invariable, elle passe outre.

Elle envisage à sa façon les équilibres chimiques, et, pourvu que de ces réactions osées il sorte une application, elle atteint son but et se déclare satisfaite. Ce ne sont pas là, comme on le croit à tort, des procédés d'alchimistes transformant les corps sans savoir pourquoi ni comment. Non; toutes ces recherches sont guidées par des considérations scientifiques, leurs résultats sont expliqués par des formules toutes aussi rationnelles que celles qui représentent les réactions classiques. De ce maniement des corps, de ces hardies tentatives, sont nés des méthodes et des procédés originaux qui ont leur répercussion sur la marche de la science, par les nouveaux corps et les nombreuses synthèses qu'elles permettent de réaliser.

Ces découvertes, autrefois l'apanage exclusif des savants, sont devenues le domaine ordinaire des laboratoires industriels, qui entrent ainsi en concurrence directe avec ceux des établissements scientifiques.

Qui songerait à s'en plaindre ? N'est-ce pas pour procurer à la collectivité plus de bien-être, plus de confort, plus de satisfactions !

Une autre influence très heureuse de l'industrie des couleurs

sur la chimie organique a été de montrer l'utilité du rendement dans les travaux de chimie.

Autrefois le savant, pourvu qu'il obtînt une petite quantité de produit suffisante pour l'analyse et la détermination de quelques constantes physiques, se déclarait satisfait. Il ne cherchait guère à améliorer ses expériences en vue d'élever le rendement et de le rapprocher de la théorie.

L'industrie, qui est obligée de compter, a modifié cette façon d'opérer ; elle a obligé les chimistes, qui travaillaient pour elle, à rechercher les conditions capables d'assurer aux réactions de la chimie organique la précision et le rendement de celles de la chimie minérale. Des usines, cette façon de travailler s'est répandue peu à peu dans les laboratoires et aujourd'hui elle s'impose comme méthode rigoureuse de travail.

Énumérer, à l'appui de ce qui précède, toutes les réactions neuves, toutes les méthodes nouvelles de synthèses sorties des laboratoires des usines de couleurs, ou des travaux concernant ces mêmes couleurs, il n'y faut pas songer. Mais il est instructif de montrer, par un certain nombre d'exemples, la part que ces découvertes ont eue sur le développement de nos connaissances en chimie organique.

Sait-on, par exemple, que l'on doit à Louis Durand, l'ancien chimiste de la Société *la Fuchsine,* actuellement associé de la maison Durand, Huguenin et Cie de Bâle, l'introduction de la poudre de zinc comme agent de réduction dans les réactions chimiques ? Combien ce corps a rendu de services dans les laboratoires ! Le brevet dans lequel la poudre de zinc est appliquée à l'enlevage en impression et à la préparation des cuves d'indigo, est du 15 décembre 1864.

C'est aussi à un vétéran de l'industrie des couleurs, Prosper Monnet, que l'on doit l'emploi du sel pour séparer les couleurs de leurs solutions aqueuses, méthode si fréquemment employée depuis pour précipiter de leur solution les corps solubles dans l'eau. Le brevet français 40437 qui couvre cette invention est du 2 avril 1859.

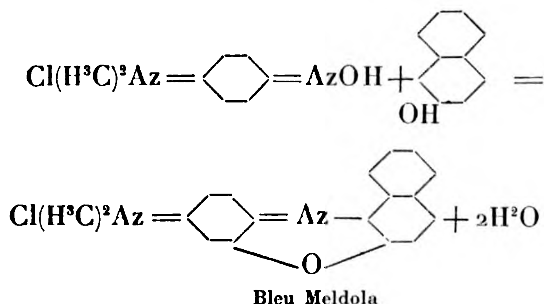
La séparation des divers carbures du goudron de houille qui fut la base de si nombreux travaux, fut réalisée par Coupier avec l'ingénieux appareil à distillation fractionnée qui porte son nom.

Le toluène pur, isolé par cet industriel, lui donna, par nitration et réduction, un mélange de bases dont Rosenstiehl, chimiste de la maison Poirrier, retira l'orthotoluidine, un nouvel alcaloïde inconnu jusqu'alors.

Une réaction qui paraît aujourd'hui toute naturelle parce qu'elle a donné naissance à des milliers et des milliers de corps, c'est l'union des dérivés diazoïques avec les acides *sulfoniques* des amines et des phénols. Elle fut trouvée par Roussin, chimiste attaché à la maison Poirrier, et presque en même temps par Witt, chimiste de la maison William, Thomas et Dower. La voie avait été préparée par la découverte des azoïques faite par Griess, un ancien brasseur !

Un corps qui a donné lieu à une foule de réactions du plus haut intérêt, est l'isonitrosodiméthylaniline, $Cl\,(CH^3)^2\,Az.\,C^6H^4.\,AzOH$. Meldola trouva sa combinaison avec le β-naphtol, et Horace Kœchlin avec l'acide gallique (D.R.P. 19580). Ce sont là des réactions fondamentales d'une classe nouvelle de corps qui ont reçu le nom d'*oxazines*.

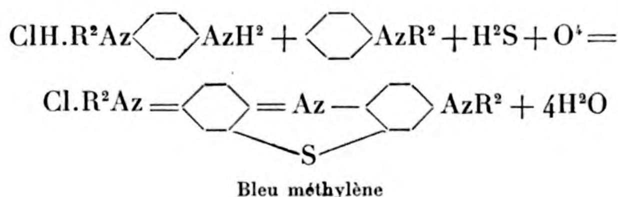
Ils se forment d'après l'équation générale :



Bleu Meldola

Ces corps, par la suite, ont donné naissance à une réaction des plus curieuses trouvée par Bierer et La Harpe, chimistes de la maison Durand et Huguenin. Ils se combinent *à froid* avec les amines grasses ou aromatiques, les phénols ou leurs acides sulfoniques, par union directe, en donnant des leuco-dérivés qu'une oxydation transforme en nouvelles couleurs. Cette réaction, qui se passe entre des corps très complexes, se fait en *quantité théorique;* les faits de ce genre sont rares dans la science. (D. R. P 54658, 77452, 79839, etc.)

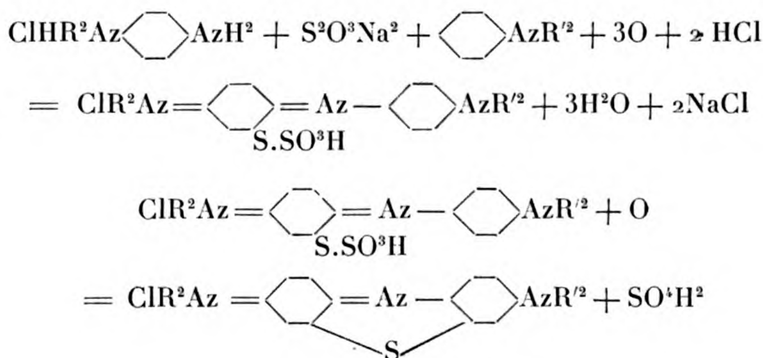
Une des plus jolies réactions sorties du domaine des couleurs est celle qui, entre les mains de Charles Lauth, a donné naissance à la série de corps appelés *thiazines* et dont le principal représentant est le *bleu de méthylène*.



Bleu méthylène

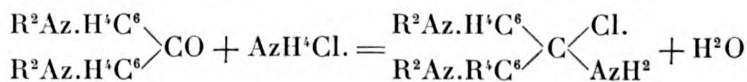
Cette fixation du soufre sur le noyau aromatique, par la simple action de l'hydrogène sulfuré sur un mélange d'une paradiamine et d'une monamine en présence d'un oxydant, se fait avec une si grande facilité que l'on ne pouvait espérer mieux faire.

Erreur. Bernthsen, dans les laboratoires de la Badische Anilin und Soda fabrik, réalisa une nouvelle et encore plus élégante synthèse du bleu méthylène à l'aide de l'hyposulfite de sodium :

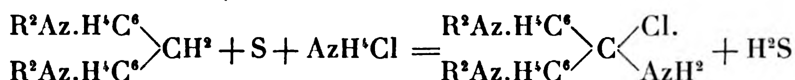


Toutes ces réactions se passent *à froid* avec des *rendements absolument théoriques* (D. R. P. 45 839, 46 805, 47 374). Comme on le voit, la méthode de Bernthsen est encore plus générale que celle de Lauth, puisqu'elle permet de préparer des thiazines avec des groupes aminés différemment alcoylés.

L'action de l'ammoniaque sur les cétones a conduit à la découverte des auramines (Kern et Caro. D. R. P. 29 060).



Feer prépare les mêmes corps en partant du carbure dont il enlève l'hydrogène par le soufre (D. R. P. 53614).



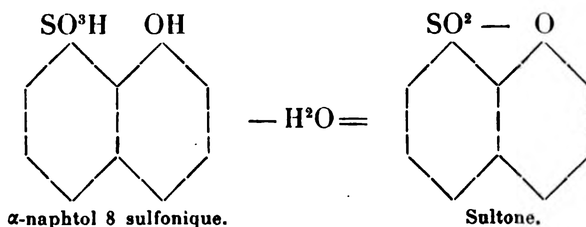
$$\begin{matrix} R^2Az.H^4C^6 \\ R^2Az.H^4C^6 \end{matrix} > CH^2 + S + AzH^4Cl = \begin{matrix} R^2Az.H^4C^6 \\ R^2Az.H^4C^6 \end{matrix} > C < \begin{matrix} Cl. \\ AzH^2 \end{matrix} + H^2S$$

L'emploi industriel des dérivés du naphtalène commença avec la découverte des ponceaux et orangés de Roussin et de Witt. Les laboratoires des usines se mirent à travailler les acides sulfoniques des dérivés hydroxylés du naphtalène (α et β-naphtols, dioxynaphtalènes), et des dérivés aminés du même carbure (α et β-naphtylamines, naphtylène-diamines). Aujourd'hui, la série de ces nombreux corps est presque complète et elle a fait l'objet d'un grand nombre de brevets qui ont ensuite donné naissance à des mémoires scientifiques.

La préparation de tous ces dérivés ne fut pas sans amener de nouvelles méthodes de transformation des corps : c'est ainsi que l'on découvrit la transposition, en dérivés sulfoniques, des éthers sulfuriques des naphtols et celle des sulfates des naphtylamines en acides sulfoniques de ces bases. L'action de l'acide sulfurique sur les corps de cette série donna des résultats extrêmement intéressants. On constata que, sous son influence, certains acides sulfoniques se transposaient en d'autres isomères plus stables. Dilué et à haute température, il provoque le départ des groupes sulfoniques ou celui de AzH^2 selon la température.

On réalisa la transformation du groupe sulfonique des amines en groupe OH, sans toucher au groupe AzH^2, chose que l'on croyait alors impossible.

Les propriétés curieuses des places 1 et 8 du noyau naphtalénique furent mises en évidence et on trouva ainsi une nouvelle classe de corps : les sultones formées par élimination d'eau entre les groupes SO^3H et OH.

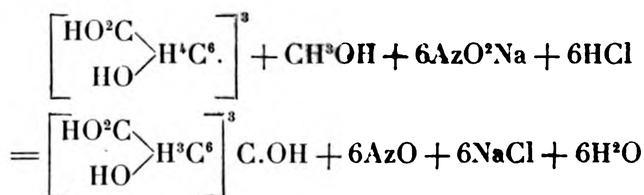


α-naphtol 8 sulfonique. Sultone.

Un certain nombre d'études scientifiques ont été publiées sur ces corps, grâce aux produits que les usines mirent à la disposition des savants.

Un chimiste, des mieux doués et des plus connus par les réactions qui portent son nom, s'est consacré entièrement à l'industrie des couleurs : c'est Traugott Sandmeyer, de la maison Geigy et C[ie], de Bâle. Chacune de ses découvertes est marquée par un caractère frappant d'originalité.

C'est lui qui le premier réalisa la synthèse des dérivés du triphénylméthane à l'aide de l'aldéhyde formique, en chauffant un mélange d'alcool méthylique, d'acide salicylique et de nitrite de sodium (D. R. P. 49970 du 25 février 1888).



$$\left[\begin{matrix} HO^2C \\ HO \end{matrix}\!\!>H^4C^6.\right]^3 + CH^3OH + 6AzO^2Na + 6HCl$$

$$= \left[\begin{matrix} HO^2C \\ HO \end{matrix}\!\!>H^3C^6\right]^3 C.OH + 6AzO + 6NaCl + 6H^2O$$

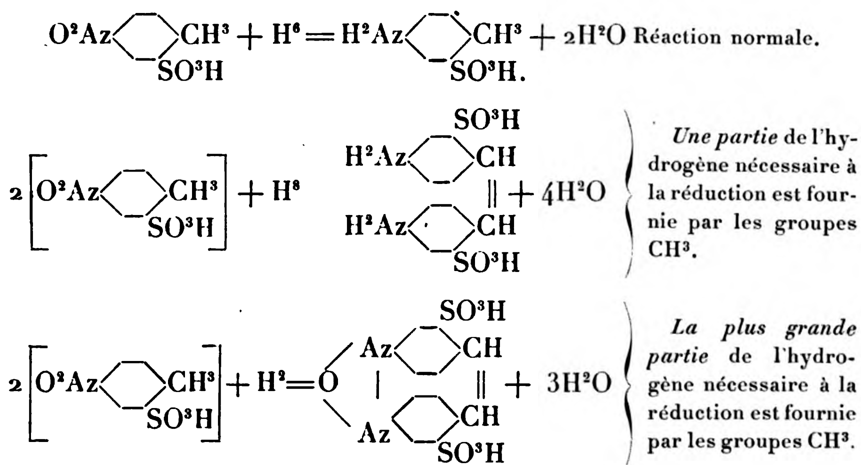
Il y avait déjà longtemps, en 1873, que Adolphe Baeyer avait effectué la synthèse du diphénylméthane en condensant le benzène sur le méthanal (aldéhyde formique) en milieu sulfurique ; mais c'est seulement en 1885 (B. F. 173232 du 30 décembre 1885) que Prosper Monnet employa le méthanal à la préparation des couleurs, réaction devenue si générale depuis, pour la préparation des dérivés du diphényl et du triphénylméthane.

C'est encore dans un brevet concernant les couleurs que nous trouvons un procédé de condensation, avec le méthanal, en *solution alcaline*.

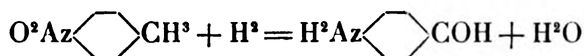
On sait à quels corps curieux a donné naissance, entre les mains des chimistes des usines de matières colorantes, le paranitro toluène *ortho*sulfonique. Neale (*Liebig's annalen der Chemie*, t. CCIII, p. 80) avait trouvé que, par la réduction à l'aide de la poudre de zinc, il donne de la *para*toluidine*ortho*sulfonique et, à côté de ce corps, Bender et Schultz avaient constaté la présence de diaminostilbènedisulfonique. (*Berichte der deutsch-Gesell*, t. XIX p. 3234.)

Or, Walter (pli cacheté déposé à la Société industrielle de

Mulhouse, le 27 octobre 1883, *Bull.* de ladite société, année 1887, p. 99), chimiste de la maison Geigy, de Bâle, a transformé le *para*nitrotoluène*ortho*sulfonique en couleur, en le chauffant simplement avec de la soude; le corps formé est un azoxystilbène.

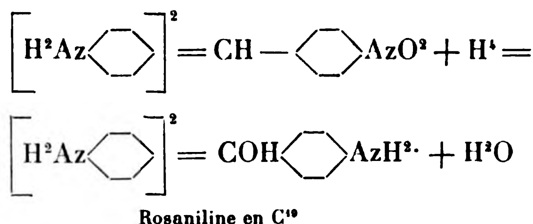


Cette facile oxydation des groupes CH^3 du paranitrotoluène a suggéré à Sandmeyer (maison Geigy et Cie) l'idée d'arriver, avec ce corps, à préparer des aldéhydes para-amino substituées, en évitant l'action condensante de la soude. Et, en effet, en faisant réagir sur le *paranitrotoluène* en solution dans l'acide sulfurique concentré, le sexquioxyde de soufre S^2O^3, il obtint l'aldéhyde benzoïque paraminée (D. R. P. 80 982, 85 255). L'étude de cette curieuse réaction montra ce fait inattendu que les alcalis caustiques, en présence de soufre, agissent comme le sexquioxyde de soufre, et au lieu de transformer le paranitrotoluène en dérivés du stilbène, ils le transforment en aldéhyde benzoïque paraminée :

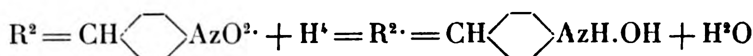


Une réaction du même genre, tout aussi intéressante, a été obtenue par Maurice Prud'homme, à qui l'on doit, dès 1877, la découverte du bleu d'alizarine qui contenait en germe la synthèse de la quinoléine, réalisée dans la suite par Skraup. En

réduisant, par la poudre de zinc, le paranitrodiaminotriphénylméthane il a obtenu la fuchsine en C^{19} !


Rosaniline en C^{19}

Là encore l'oxygène du groupe nitro se déplace. Il est probable qu'au début de la réaction, il y a formation d'hydroxylamine :



qui se transpose ensuite en rosaniline; comme l'on opère en solution acide, la couleur prend naissance.

Graebe et Liebermann n'avaient pu arriver à préparer directement les dérivés monosulfoniques de l'anthracène, car dans l'action de l'acide sulfurique sur ce carbure il entre dans la molécule deux groupes SO^3H, un dans chaque noyau. Or Chapuis, chimiste-directeur de l'usine de la *Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis*, est arrivé à préparer l'anthracène monosulfonique en traitant l'anthracène aussi pur que possible par l'acide sulfurique à 53 ou 54° B., à des températures variant de 130 à 150° C (D. R. P. 72 226, 73 694, 73 961).

Le corps, ainsi préparé, cristallise très bien ; il a été mis généreusement par la maison Poirrier à la disposition d'un élève de Liebermann qui en a fait l'objet d'une thèse de doctorat. C'est encore un exemple de l'appui qu'apporte, à la science, l'industrie des matières colorantes,

A côté de ces réactions, que de corps intéressants sont sortis des laboratoires des usines de matières colorantes ! Citons au hasard, parmi les plus marquants, le dérivé métasulfonique de la diméthylaniline (D. R. P. 44792 du 18 mars 1888) et de ses homologues qui, fondus avec un alcali, ont donné naissance aux métadialcoylaminophénols, sans que le groupe amine soit touché, comme on le croyait alors ; ces méta-aminophénols sont les matiè-

res premières des belles couleurs appelées rhodamines ; les dérivés métahydroxylés et alcoyhydroxylés de l'aldéhyde benzoïque (D. R. P. 46384 du 18 août 1888), le dérivé orthosulfonique de la même aldéhyde et tant d'autres qu'il serait trop long de citer.

Dans ces dernières années, les laboratoires des usines de matières colorantes ont tourné leur activité vers de nouveaux corps qui semblent appelés à jouer un rôle économique aussi grand que celui des couleurs artificielles et, comme elles aussi, à avoir une influence désastreuse sur l'exploitation des produits naturels ; je veux parler des parfums artificiels et des produits organiques pharmaceutiques faits par synthèse. Là encore, nous constatons une union étroite entre les savants et les industriels ; il demeure bien entendu que quand je dis union, j'entends simplement constater que les résultats pratiques résultant des travaux des savants faits en dehors des fabriques sont immédiatement brevetés avant la publication du mémoire scientifique, ce qui indique évidemment une entente entre les deux parties. Je le répète encore, c'est de cette entente qu'est née la prospérité de l'industrie chimique en Suisse et en Allemagne. Comme je l'ai dit, les savants français, fidèles aux traditions de désintéressement et de générosité de notre pays, sont restés presque complètement étrangers, jusque dans ces derniers temps, au mouvement industriel. Et cependant, quels avantages eussent procurés à notre industrie la protection, par des brevets, des découvertes comme la préparation de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide benzoïque par les procédés Grimaux et Lauth (oxydes ou nitrates métalliques sur le chlorure de benzyle et ses dérivés), et l'admirable synthèse des produits organiques à l'aide du chlorure de d'aluminium due à Friedel et Crafts, pour ne citer que les principales. Toutefois il semble que nous ayons fini par comprendre que rester dans ces conditions c'était prolonger et augmenter notre infériorité en chimie organique. Quelques travaux de nos savants ont été l'objet de brevets pris par des industriels, comme la transformation de la cupréïne en quinine réalisée par Grimaux et brevetée par la *Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis* (B. F. 213190); la purification de la benzine, par l'action du chlo-

rure d'aluminium qui détruit complètement toute trace de thiophène, réaction trouvée par Haller et brevetée par la même maison que ci-dessus (B. F. 240111); la synthèse des aldéhydes par le remarquable procédé de Bouveault, et breveté par Kestner.

Ces indications ainsi que la création, dans les principales universités, de laboratoires ou d'instituts de chimie sont l'indice d'un mouvement qui, il faut le souhaiter vivement, ne fera que croître et grandir. Sans doute, l'arriéré qui pèse sur nous est lourd, et ce n'est pas du jour au lendemain que nous verrons dans une usine française près de cent chimistes comme il y en a dans certaines fabriques de matières colorantes allemandes qui ont à leur tête des savants de la valeur des Caro, des Bernthsen, des Hepp, des Sandmeyer, etc. Mais mieux vaut tard que jamais, si résolument nos savants se mettent à suivre l'exemple de leurs confrères, et s'ils trouvent, ce qu'il faut espérer, des industriels éclairés prêts à tirer parti de leurs découvertes, il n'y aura plus lieu de désespérer de l'avenir de la chimie organique en France et du progrès de notre industrie chimique. Mais, pour en arriver là, il faudra dépenser une somme considérable de travail et mettre en mouvement des capitaux considérables sans espérer de grosse rénumération dans les débuts. Une telle entreprise à longue échéance trouvera-t-elle d'audacieux novateurs ne se laissant rebuter ni par les difficultés ni par les déboires irréparables d'une telle lutte? L'avenir nous l'apprendra. Mais ce que nous pouvons faire dès maintenant, c'est développer le goût des recherches en chimie, former de jeunes savants aptes à faire des découvertes, et surtout leur donner le temps de travailler en les débarrasssant de tout ce fatras d'examens, de concours, de commissions, de sous-commissions, qui, à Paris surtout, prennent la meilleure partie du temps de nos professeurs, sans aucune utilité pour la science, bien au contraire.

En résumé et pour conclure, je pense avoir suffisamment démontré comment l'appui mutuel que se sont donné en Suisse et en Allemagne la science chimique et l'industrie des matières colorantes, a mis ces deux pays à la tête des progrès réalisés en chimie organique; comment l'admirable organisation scientifique des laboratoires des usines de couleurs les met à même de faire des découvertes, qui ouvrent de nouvelles voies et

de nouveaux horizons. J'ai insisté sur la largeur de vue de ces industriels qui attirent et retiennent chez eux les chimistes les plus éminents et, pour faciliter les travaux des savants, mettent à leur disposition les puissants moyens d'action de leurs usines. Enfin, j'ai indiqué, en passant, plusieurs autres causes qui, selon moi, ont eu une répercussion désastreuse sur l'industrie des couleurs en France, pays de sa naissance. Je ne veux pas dire que j'ai énuméré toutes les causes de la décadence de cette industrie ; ce que j'ai surtout voulu montrer, c'est le parallélisme du développement de la chimie organique et de l'industrie des matières colorantes organiques artificielles, et, comme conclusion pratique, quel enseignement nous devions en tirer pour mettre la France à la hauteur des nations voisines.

REVUE DES PERFECTIONNEMENTS

APPORTÉS

A LA GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

DEPUIS 1870

Acide nitrique.

La production de l'acide nitrique a considérablement augmenté ces dernières années, grâce à l'introduction dans l'art militaire des poudres explosives (trinitrocellulose, mélinite, dynamite, etc.). Les procédés de préparation n'ont pas beaucoup varié et c'est toujours à la décomposition du salpêtre du Chili par l'acide sulfurique que l'on a recours. On a proposé dernièrement (Naville, Ch.-Eug. Guye et Ph.-Aug Guye) de condenser directement l'azote de l'air avec l'oxygène au moyen de décharges électriques. Ce procédé est à l'étude, mais n'est pas encore entré dans la pratique.

La concentration et la préparation d'acide nitrique de haute concentration a été étudiée avec soin surtout en Allemagne par Valentiner et Schwartz de Leipzig-Plagewitz. Cette usine concentre son acide en faisant passer les vapeurs de $HAzO^3$ dans une tour de Gay-Lussac dans laquelle ruisselle de l'acide sulfurique concentré. L'acide nitrique est ensuite rectifié dans le vide. On obtient ainsi des acides de haute concentration et totalement dépourvus de vapeurs nitreuses.

Fabrication de l'acide sulfurique.

Pour la fabrication de cet acide on a toujours encore recours à la pyrite. La production allemande de minerai est restée à peu près constante, tandis que l'importation espagnole croît de jour en jour.

Les pyrites d'*Aguas Tenedas* ont l'avantage sur celles de *Rio Tinto* de contenir très peu d'arsenic. En voici l'analyse :

	Rio Tinto.	Aguas Tenedas.
Fe	43,706	46,60
S	48,622	53,15
Cu	3,433	Traces.
Pb	1,108	»
As	0,786	0,020
Sb	0,021	Traces
Cd	0,004	»
Se	Traces.	0,012
Ni	0,012	Traces.
Zn	0,807	»
Mn	0,004	»
Ag	0,004	»
Ca	0,064	»
Co	Traces.	»
Au	Traces.	»

La pyrite allemande, qui contient du sulfure de zinc, est lessivée après le grillage de façon à pouvoir en extraire le zinc par voie électrolytique, tandis que la pyrite espagnole est, après grillage, mélangée à du sel marin, moulue, et prête pour la fabrication de l'acide sulfurique. Dans le minerai la seule partie qui intéresse le fabricant d'acide sulfurique est le soufre, aussi en achète-t-il quelquefois seulement le soufre, retournant après extraction le résidu d'oxyde de fer au propriétaire de mine. Plus souvent les fabricants d'acide se syndiquent et travaillent le résidu du grillage pour leur propre compte. Ainsi en Allemagne on travaille le résidu du grillage de 9 fabriques d'acide sulfurique à Duisbourg, à Hambourg et en Silésie. On récupère ainsi en partant d'une tonne de pyrite du Rio Tinto :

1 tonne Rio Tinto :
610 kilogr. minerai de fer.
34 — cuivre.
29 1/2 gr. d'argent.
1/10 — d'or.

L'usine de Duisbourg possède même ses propres hauts fourneaux pour traiter ensuite ce minerai de fer.

Depuis une vingtaine d'années on emploie aussi comme matière

première de la blende, particulièrement à Aix-la-Chapelle où la fabrique Rhenania a étudié et développé ce procédé.

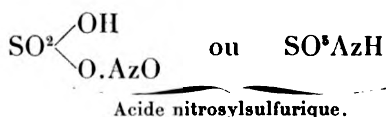
Quant à la construction des chambres de plomb, elle s'est beaucoup améliorée depuis vingt-cinq ans. Anciennement on ne demandait conseil, pour leur construction, qu'aux chimistes. Il en résultait que certaines boiseries étaient soit trop fortes soit trop faibles. Aujourd'hui on laisse le soin de cette construction à des ingénieurs spéciaux, et tous les matériaux employés sont essayés au préalable. Il en est de même des pompes à compression d'air pour les monte-jus, qui ont été considérablement perfectionnées.

La tour de Glover a été aussi beaucoup améliorée. Dans les commencements de la fabrication de l'acide sulfurique on la remplissait de morceaux de quartz, puis on a employé des plaques en pierre inattaquable. A l'heure actuelle on se sert de tuyaux en grès de 160 millimètres de diamètre, 120 millimètres de hauteur et 20 millimètres d'épaisseur que l'on met les uns sur les autres en chicane. La tour de Glover ainsi constituée rend les plus grands services, il faut seulement avoir soin de ne pas l'exposer à des variations trop brusques de température.

Quant à la formation même de l'acide sulfurique dans les chambres en plomb, elle a été tout particulièrement étudiée par Sorel, Lunge et Naef, Hurter, Schertel, Raschig, etc.

Le *nitromètre* de Lunge et les modifications qu'il a apportées au procédé de titration au moyen du permanganate, ont grandement facilité l'analyse des composés azotés complexes qui prennent naissance dans la formation de l'acide sulfurique.

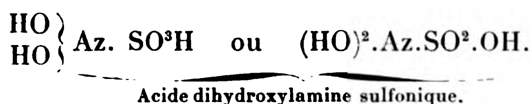
Tandis que l'on se figurait anciennement que la formation de l'acide sulfurique reposait sur l'oxydation de l'acide sulfureux par les vapeurs nitreuses, en même temps qu'il y avait réduction de ces dernières, qui pour retourner dans le cycle de la fabrication devaient être oxydées, Lunge a démontré, se basant sur des faits observés dans la pratique de l'usine et sur des expériences scientifiques, qu'il y a d'abord formation d'un produit de condensation entre l'acide nitreux et l'anhydride sulfureux :



$$SO^2\begin{cases}OH\\O.AzO\end{cases} \quad \text{ou} \quad SO^5AzH$$

Acide nitrosylsulfurique.

Raschig, au contraire, admet la formation d'acide dihydroxylamine sulfonique :



$$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}Az.SO^3H \quad \text{ou} \quad (HO)^2.Az.SO^2.OH.$$

Acide dihydroxylamine sulfonique.

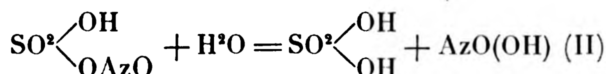
L'existence de ce dérivé de l'hydroxylamine n'a jamais été démontrée, tandis que l'acide nitrosylsulfurique a été isolé à l'état solide, et sa présence a été constatée à maintes reprises dans les chambres de plomb.

D'après Lunge et Sorel, qui ont beaucoup développé cette théorie, l'acide nitrosylsulfurique prendrait naissance d'après l'équation suivante :



$$SO^2 + O + AzO(OH) = SO^2(OH).(AzO.O) \quad (I)$$

Cette solution de *nitrose* n'est stable qu'en solution et audessous d'une certaine température. Si on la met en contact avec de l'eau ou de l'acide sulfurique étendu, elle se dédouble en acide sulfurique et acide nitreux :



$$SO^2\left\langle\begin{matrix}OH\\OAzO\end{matrix}\right. + H^2O = SO^2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + AzO(OH) \quad (II)$$

L'acide nitreux est donc remis en liberté, mais il y a décomposition partielle en H^2O, AzO, AzO^2, etc.

La formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb repose en somme sur l'action de l'eau sur la *nitrose* qui s'y trouve à l'état de vapeur ou de gouttelettes très ténues. Cette réaction se passe dans la première chambre ; aussitôt qu'elle a eu lieu, les gaz doivent être entraînés dans les chambres suivantes, sinon la chaleur dégagée rendrait difficile la combinaison d'après la réaction I et, en outre, il manquerait de l'eau nécessaire pour la réaction II.

Lunge se basant sur ces considérations a proposé d'employer, au lieu de chambres de plomb, des tours en grès pour la fabrication de l'acide sulfurique.

La concentration à 60° B. de l'acide des chambres de plomb n'a

pas été sensiblement améliorée. Une grande partie de ces acides sont concentrés dans la tour de Glover.

Les anciens appareils d'évaporation, consistant en réservoirs en plomb reposant sur des plaques de tôle chauffées par-dessous, sont toujours en vigueur. Quand il s'agit de concentrer de grandes quantités d'acide on se sert de fours à réverbère, on évapore ainsi dans un courant d'air chaud.

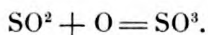
La concentration à 60° B. a été grandement améliorée en ce sens que l'on est arrivé à construire des appareils de grande durée. En Angleterre, on emploie toujours beaucoup les vases en verre, tandis que sur le continent ce sont surtout les récipients en platine ou en alliages à base de platine. On évapore surtout en couches très minces; c'est ainsi que travaille l'appareil de Prentice, qui en outre possède un fond gondolé. Dans les appareils de Delplace et de Faure et Kessler on se sert du double fond en plomb recouvert de platine.

Un grand perfectionnement a été apporté à tous ces appareils par Heraeus. Ce constructeur a remarqué que le platine doré était, toutes circonstances égales d'ailleurs, beaucoup moins rapidement usé (5 à 10 fois moins vite) que le platine.

Outre le verre et le platine on se sert aussi de fonte de fer d'après Scheurer-Kestner. Kessler a proposé d'aider la concentration en insufflant un courant d'air chaud dans l'acide à concentrer.

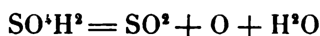
Lunge a breveté un procédé (D. R. P., n° 24 402) qui consiste à faire cristalliser par congélation l'acide à 66° B. contenant au moins 97 p. 100 d'acide monohydraté. On obtient la congélation en refroidissant à — 20°, puis on essore les cristaux d'acide monohydraté.

On a fait aussi de grands progrès dans la préparation de l'acide sulfurique fumant (anhydride) dont la fabrication était jusqu'il y a vingt ans le monopole de la maison David Starck, de Bohême (acide de Nordhausen), qui le vendait 2 fr. 50 à 4 francs le kilogramme. En 1875, Clemens Winkler montra que l'on pouvait condenser directement l'acide sulfureux et l'oxygène en présence d'une matière condensante :



$$SO^2 + O = SO^3.$$

Comme matière condensante Winkler recommanda l'asbest platiné, et pour la préparation du mélange de SO^2 et $\dot{O}$ en quantités moléculaires il indiqua la décomposition de l'acide sulfurique concentré, à haute température :



$$SO^4H^2 = SO^2 + O + H^2O$$

La vapeur d'eau, qui prend naissance dans cette réaction, était éliminée par des moyens spéciaux (absorption par H^2SO^4).

La seconde partie du procédé (préparation du mélange gazeux) n'a pu être introduite dans la pratique à cause des grandes difficultés qu'elle soulève.

Dans beaucoup de fabriques on emploie directement le gaz sulfureux que l'on obtient par grillage des pyrites; on le mélange à l'air chaud puis on le fait passer sur le mélange condensant.

Schrœder et Hænisch ont breveté un autre procédé (D. R. P., n° 42 215) qui consiste à absorber le gaz sulfureux provenant des fours à pyrites dans de l'eau froide, puis à chauffer cette solution à haute température de façon à dégager le gaz sulfureux qui se trouve épuré par ce procédé.

On a essayé de remplacer l'air, qui doit fournir l'oxygène nécessaire à la réaction, par de l'oxygène pur; les résultats obtenus ont été très satisfaisants, aussi est-il probable qu'avec la baisse de prix que subit l'oxygène à l'heure actuelle ce procédé arrivera à être généralisé.

L'acide sulfurique ordinaire à 66° B. coûte actuellement en Allemagne 3 fr. 75 à 4 fr. 50 les 100 kilogrammes et l'acide sulfurique fumant à 70 p. 100 d'anhydride coûte 25 francs les 100 kilogrammes.

Voici les points de congélation de l'acide sulfurique fumant :

Acide monohydraté 100 p. 100 H^2SO^4,				se solidifie à	+ 10° C.
—	à	6 p. 100	de SO^3	—	± 0°
—	à	12 —	de SO^3	—	— 12°
—	à	20 —	de SO^3	—	— 10°
—	à	25 —	de SO^3	—	+ 15°
—	à	40 —	de SO^3	—	+ 35°
—	à	60 —	de SO^3	—	+ 2°
—	à	100 —	de SO^3	—	+ 42°

Citons encore le procédé des brevets D. R. P., 3 110, 6 091, 12 295, 15 639 qui préparent l'anhydride par décomposition directe de certains sulfates à haute température.

W. Hempel a indiqué un procédé théorique, il est vrai, de condensation de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène et *sans substance condensante*, par le simple effet d'une pression de 30 à 40 atmosphères.

Schubert a montré aussi la possibilité de préparer l'anhydride sulfurique par distallation des bisulfates dans le vide ; on a encore proposé la décomposition électrolytique de l'acide sulfurique :



$$SO^4H^2 = H^2O + SO^3.$$

Fabrication des sulfates.

Les fours à sulfate ont été modifiés en ce sens que le brassage de la masse en fusion à main d'hommes est remplacé par une action mécanique ; c'est ainsi que sont construits les fours Jones et Mactear.

Le système Hargreaves a été essayé dans quelques usines. Il consiste dans l'action simultanée de l'acide sulfureux, de la vapeur d'eau et de l'air sur le sel marin. Cette opération se fait dans de grands cylindres en fer et a pour résultat la formation de sulfate de soude et d'acide chlorhydrique. Le procédé Hargreaves est employé en Angleterre, en France, près de Marseille et à Hautmont, et en Allemagne (Rhenania-Stolberg, près d'Aix-la-Chapelle, et Rhenania-Rheinau, près de Mannheim).

Ce procédé a l'avantage d'exiger moins de réparations du matériel que l'ancien procédé qui consiste dans la fabrication séparée de l'acide sulfurique et du sulfate, mais par contre il contraint l'industriel à fabriquer toujours la même quantité de sulfate. C'est un procédé que l'on ne peut pas modérer.

(A suivre.)

BIBLIOGRAPHIE ET SOMMAIRES

I. — BIBLIOGRAPHIE

Recueil de procédés de dosage pour l'analyse des combustibles, des minerais de fer, des fontes, des aciers et des fers (G. Arth).

Les traités d'analyse chimique industrielle sont relativement peu nombreux, et ils ont presque tous le défaut d'embrasser un champ beaucoup trop vaste, et d'être, par suite, incomplets.

M. Arth n'a pas encouru un pareil reproche. Il s'est borné à décrire les procédés de dosage des combustibles, des minerais de fer et des diverses formes sous lesquelles ce métal se présente dans l'industrie. Ces trois problèmes occupent chacun un chapitre du livre de M. Arth.

L'analyse des combustibles est traitée savamment et d'une façon très complète. On insiste tout spécialement sur la détermination de la composition chimique et sur celle du pouvoir calorifique de la houille, du coke, etc. Cette dernière détermination peut être effectuée approximativement par le calcul, au moyen de la loi de Dulong et Petit ; mais la méthode la plus exacte est la méthode calorimétrique qui est basée sur l'emploi de l'obus de M. Mahler ; cet appareil, qui est d'un usage constant à l'Institut chimique de Nancy, est décrit d'une façon minutieuse dans le traité de M. Arth.

La première partie se termine par une description rapide de l'analyse des combustibles gazeux.

Le deuxième chapitre comprend l'essai des minerais de fer, le dosage de ce métal et de toutes les substances accessoires qui l'accompagnent dans ses gisements, tandis que l'analyse des fontes, des fers et des aciers chromés, titanés, manganésifères, etc., se trouve dans la dernière partie.

On pourrait reprocher à M. Arth d'avoir accumulé dans son ouvrage, surtout dans la fin, un trop grand nombre de procédés sans avoir suffisamment indiqué la marche générale à suivre, et les méthodes que l'on doit préférer aux autres.

Mais si le traité de M. Arth laisse un peu à désirer, en tant que guide, il rendra de précieux services aux chimistes industriels qui pourront y puiser tous les renseignements dont ils auront besoin.

P. Freundler,
Dr ès sciences.

II. — SOMMAIRES

Bulletin de la Société chimique de Paris.

N° 4. 20 *février* 1897. — Extrait des procès-verbaux des séances. — Mémoires présentés à la Société chimique : Bergé (A.) et Reychler (A.) : L'épuration de l'acétylène. — Brochet (A.) : Action du chlore et du brome sur l'aldéhyde formique. — Brochet (A.) : Considérations relatives à l'action du chlore sur l'alcool éthylique. — Brochet (A.) : Théorie du l'action du chlore sur l'alcool éthylique. — Causse (H.) : Sur l'action de l'aldéhyde éthylique sur la phénylhydrazine et sur deux triéthylidènes-diphénylhydrazine isomériques α et β. — Tommasi (D.) : Sur un nouvel accumulateur électrique. — Trillat (A.) : Sur le chloral au point de vue industriel. — Viard (G.) : Sur la vitesse de la réduction de l'acide chromique par l'acide phosphoreux. — Extraits des mémoires publiés en français : Besson (A.) : Action de quelques composés hydrogénés sur le chlorure de thionyle. — Leys (A.) : Sur le dosage du sucre interverti. — Metzner (René) : Action de l'ammoniaque sur le tétrachlorure tellurique; azoture de tellure. — Pélabon (H.) : Absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide. — Bibliographie : Trillat : La formaldéhyde et ses applications pour la désinfection des locaux contaminés. — N° 5. 5 *mars* 1897. — Extrait des procès-verbaux des séances. — Mémoires présentés à la Société chimique : Berg (A.) : Diagnose des amines secondaires grasses à radicaux d'alcools mono-atomiques. — Causse (H.) : Sur un nouveau dérivé, le phénylisindazol, obtenu par l'action de l'aldéhyde salicylique sur la phénylhydrazine. — Delépine (Marcel) : Sur une nouvelle méthode de préparation des amines primaires. — Held (A.) : Nouveau procédé de préparation du chlorure de cyanogène. — Moissan (Henri) : Sur le carbure de lithium. — Moissan (Henri) : Préparation et propriétés du carbure de cérium. — Moissan (Henri) : Préparation et propriétés de l'uranium. — Patein (G.) : Constitution des combinaisons de l'antipyrine avec les phénols. — Paturel (G.) : Sur la composition chimique et la valeur agricole des scories de déphosphoration. — Rousset (L.) : Action du chlorure d'éthyloxalyle sur le naphtalène et les éthers oxydes des naphtols en présence du chlorure d'aluminium. — Rousset (L.) : Sur les acétones dérivées du naphtalène. — Senderens (J.-B.) : Nouvelles recherches sur les précipitations métalliques (2e partie). — Extraits des mémoires publiés en français : Berthelot et André (G.) : Dosage de l'acide pyrophosphorique. — Bordas et Génin : Sur le point de congélation du lait de vache. — Campredon (L.) : Dosage du phosphore dans les cendres de houille. — Chesneau (G.) : Recherches sur les sulfures de cobalt et de nickel. — Defacqz (Ed.) : Sur la séparation du tungstène et du titane. — Defvcqz (Ed.) : Sur la réduction du Wolfram par le charbon au four électrique. — Finck : Ether phosphopalladique. Dérivés ammoniacaux des éthers phosphopalladeux et phosphopalladiques. — Garrigou (F.) : La matière organique de l'eau minérale de Tulle-Haut, commune de Tilh (Haute-Garonne). — Hollard (A.) : Analyse du cuivre industriel par voie électrolytique; dosages de l'arsenic, de l'antimoine, du soufre et des métaux étrangers. — Petit : Action de l'acide carbonique des eaux sur le fer. — Pichard (P.) : Quelques réactions colorées de la brucine; recherche de l'azote nitreux en présence des sulfites. — Schulten (A. de) : Reproduction artificielle de la northupite, de la gaglussite et de la pirssonite. — Violle (J.) : Un étalon photométrique à l'acétylène. — Bibliographie : Scheurer-Kestner : Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux.

Bulletin de la Société d'encouragement.

Janvier 1897. — Rapport de M. Lindet sur l'acidimètre de M. Dornic. — Haller (A.) : Revue des progrès accomplis dans l'industrie des essences et des parfums. — Billy (de) et Julhiet : Revue des progrès récents de la métallurgie du fer. — Lefer (E.) : Etude du fonctionnement des moteurs à vapeur à un cylindre. — Hartmann : Distribution des déformations dans les métaux soumis à des efforts. — Campredon : Dosage du phosphore dans les cendres de houille. — Concasseur Gates. — Tubes sans soudure en bronze d'aluminium.

Journal de physique.

Février 1897. — Joubin (P.) : Sur les dimensions des grandeurs électriques et magnétiques. — Gouré de Villemontée (G.) : Potentiels électriques dans un liquide en mouvement.— Broca (A): Galvanomètre absolument astatique et à grande sensibilité. — Weiss (G.) : Expériences sur deux phénomènes produits par le passage du courant continu à travers les tissus organiques. — Righi (A.) : Sur les oscillations électriques de petite longueur d'onde et sur leur emploi dans la production des phénomènes analogues aux principaux phénomènes de l'optique.

Revue universelle des Mines et de la Métallurgie.

Février 1897. — Dory (Alphonse) : La crise des charbons en Espagne. — Leduc (F.) : De la construction des lignes télégraphiques. — Monseu (Arthur) : Le bassin houiller du Donetz. — Thine (J.) : Expériences sur les pompes éjecteurs.— La fabrication de l'acier sur sole par le procédé Bertrand-Thiel. — Les richesses minérales du Caucase. — Les minerais de manganèse en Russie.

L'Eclairage électrique.

23 *janvier* 1897. — Blondel et A. Broca : Photomètre universel à vision binoculaire. — Popow : Sur le dépôt des particules de charbon sur la surface interne du verre des lampes à incandescence. — Heiss (A.) : Pont de Wheatstone à lecture directe de Trotter; pile étalon Hibbert donnant le volt; essais de lampes à incandescence par Preece. — Armagnat : Appareils étalonnés : ampèremètres; wattmètres; ohmmètres. — 30 *janvier*. — F. Guilbert : Du rôle des condensateurs dans les induits des moteurs asynchrones. — G. Richard : Applications mécaniques de l'électricité : ascenseurs Stevens et Major, Hall, Smith Sprague; ponts roulants Berry, Tangye et Meacock. — Kelvin (Lord), Beattie et Smolan : Effet des rayons de Roentgen sur la conductibilité électrique de la paraffine. — Armagnat : *Id.* Enregistreurs. — 6 *février* 1897. — Travailleur (Maurice) : Sur la mesure de l'isolement en marche d'un réseau à trois fils à courant continu. — Pellissier (G.) : L'éclairage électrique de l'avenue de l'Opéra. — Dujon (D.) : Voltmètres et ampère-mètres thermiques.— Armagnat (H.): Appareils étalonnés : compteurs. — 13 *février*. — Blondel (A.) : Rendement lumineux de l'arc électrique. — Moutier (A.) : Les tramways de Buda-Pesth. Le chemin de fer électrique souterrain. — Armagnat (H.) : Appareils spéciaux pour courants alternatifs : résistances, ampèremètres, voltmètres. — Marks (L.-B.) : La lumière à arc en globe clos.

Archives des Sciences physiques et naturelles (Genève).

15 *janvier* 1897. — Gautier (Emile) et Gautier (Raoul) : Nouvelles moyennes pour les principaux éléménts météorologiques de Genève de 1826 à 1895. — Billwiller : La répartition des pluies en Suisse. — Pictet (Amé) et Poncet (A.) : Synthèses dans le groupe de la phénantridine. — Pitard (Eugène) : A propos du *Ceratium hirundinella*, O.-F. Müller.

Journal de pharmacie et de chimie.

N° 2. 15 *janvier*. — Fouquet (L.) : Sur un dissolvant qui permet de séparer la codéine de la morphine. — Roques (X.) : Sur un cas remarquable d'alcaptonurie et sur un procédé de dosage de l'alcaptone. — Id. ; La composition des eaux-de-vie.

Annales agronomiques.

25 *janvier* 1894. — Meunier (Stanislas) : Théorie des phosphorites sédimentaires. — Malpeaux : Valeur fertilisante des tourteaux de graines oléagineuses. — Brioux (C.) : Etude sur les terres oxfordiennes du sud de la province d'Oran.

Revue de viticulture.

23 *janvier* 1897. — Bouffard : Traitement et guérison de la casse des vins ; la casse en 1893-94. — Mathieu (L.) : Le tirage des vins de Champagne. — Laborde : La carbonisation des vins. — Rougier : Les nouveaux producteurs directs. — Farcy : La reconstitution et les essais de taille dans le Var. — Chevalier (A.) : Sur la conduite de la vigne. — 30 *janvier*. — Ravaz : Contribution à l'étude de la résistance phylloxérique. — Gautier (A.) : Les vins cassés. — Perraud : Sur un acarien parasite de la vigne : *Girardius vitis*. — Verneuil : La vigne sur cordons dans les Charentes. — De la Rochemacé : La taille en cordon dans la Loire-Inférieure. — Laurent : Situation viticole de l'Isère. — 6 *février*. Ravaz : *Id.* : Rupestris Ganzin, R. Mission, R. du Lot, R. Martin, V. Monticole, Riparia × Rupestris 1041[4]. Rupestris Æstivalis de Lézignan. — Zacharewicz et Tacussel : Champs d'expériences en terrain calcaire. — 13 *février* 1897. — Fontaine (L.) : Les treuils de défoncement. — Laborde (J.) : Les vins de 1895 en Gironde. — Perraud (J.) : Le provignage des vignes greffées. — Convert (F.) : Le régime des sucres. — Moreau (E.) : La taille sur cordons dans le sud-ouest. — Olivier de Fillol : La taille Guyot double. — Durand (R.) : Sur la taille en cordons.

Bulletin de la Société française de photographie.

N° 3. 1[er] *février* 1897. — Mémoires et communications : Drouin : Stéréoscope à double réflexion totale. — Gravier : Châssis négatif pour la photogravure. — Mussat : Sur le halo photographique. — Soret (A.) : Sur l'action physiologique et pathologique des rayons X. — Variétés : Chronique. — Séance intime du 22 janvier 1897. — Exposition universelle internationale de Bruxelles 1897. — Bibliographie — Revue des publications périodiques : Mastics pour les bacs à acides. — Fleck : Ecrans jaunes. — Papiers pour les diverses densités des clichés. — Négatifs à grains. — Pour décoller une épreuve émaillée qui adhère à son support. — Kortum : Phosphate de soude tribasique. — Marguery : Projections aux trois couleurs. — Helheim : La formaline dans les procédés photomécaniques. — Bain pour éclaircir les épreuves pour projections. — Aluminium pour lampe-éclair. — Bonne méthode d'intensification locale. — Pour empêcher la colle de moisir. — Argenture des glaces. — Accélérateurs. — Brevets. — N° 4. 15 *février* 1897. — Remerciements de MM. Dosne et Eliade. — Récompenses honorifiques. — Nominations de délégués. — Retrait du prix du 1000 francs pour les pellicules. — Junot : Autorisation possible de suivre la mission de M. Revillout en Egypte. — Cours supérieur de photographie. — Concours de l'Union nationale à propos de la session de Reims. — Table décennale. — Exposition universelle de Bruxelles. — Exposition du photo-club roannais. — Acquisition d'une épreuve de Daguerre. — Hommages d'ouvrages. — Epreuve de la lune. — Allocution d'adieu de M. Marey. — Remerciements de M. Lippmann en prenant la présidence. — Fixo-vireur de M. Lenoir. — Mackenstein : Châssis pour le tirage des

positifs stéréoscopiques. — Gyrostile de M. SIMONET. — GRAVIER : Quad de M. Haufert. — GRAVIER : Tête de pied la *Sphéroïde* de M. Chorretier. — BELLIENI : Cadre pour diapositives. — GAUMONT : Dispositif assurant la rigidité de l'avant-corps des chambres noires. — GAUMONT : Long tirage dans les lanternes à projections. — FALLER : Balance-cuvette. — FITTING : Papier mat Célérier. — COLSON : Sur un mode de reproduction des dessins. — VIDAL : Sur le rôle des écrans colorés dans le chromographe et le chromoscope. — MAREY : Perfectionnements dans les appareils destinés à la reproduction de la synthèse du mouvement. — Note de M. Pellat sur l'absorption de l'eau par les couches sensibles. — BOURDILLIAT : Distribution d'échantillons du révélateur Cristallos. — Communications : FALLER : Sèche-clichés *Eole*. — FALLER : Balance-cuvette automatique. — COLSON : Reproduction des dessins par contact et par réflexion. — PELLAT : Absorption de l'eau par les plaques au gélatino-bromure. — Variétés. — Chronique. — Brevets. — Erratum.

Annales du Conservatoire des Arts et Métiers, tome VIII.

3e fascicule, 1896. — A. LAUSSEDAT : Recherches sur les instruments, les méthodes et le dessin topographiques. — PILLET (Jules) : Les industries d'art de la Tunisie.

Annales des Mines.

1re *livraison* 1897. — SCHLŒSING (Th. fils) : Etude sur la composition du grisou. — BILLY (de) : Note sur la mine aux mineurs de Rive-de-Gier (Loire). — Commission des substances explosives ; rapport sur les expériences de Blanzy ; étude des conditions d'établissement des dynamitières souterraines. — LORIEUX : Notice nécrologique sur Aimé Blavier. — PARENT : Note sur la séparation des charbons pulvérulents par l'action d'un courant d'air.

Revue de chimie industrielle.

Janvier 1897. — FERDINAND (Jean) : Analyse de l'aluminium et de ses alliages. — Revue de l'acétylène en 1896. — TRUCHOT (P.) : Etude sur les vernis. — AGLOT : Documents analytiques sur les thés. — Revue de l'aluminium. — Teinture des tissus.

Les matières colorantes. Revue des brevets de teinture et chimie industrielle, publiée par D.-C. BACRI, *boulevard de Belleville, à Paris*.

Janvier 1897.

259701. Dérivés acidylés d'amido-naphtol et colorants, **Actien Gesells. für Anilin fab.** ; — 256156 Addition colorants basiques, **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline** ; — 259766. Acides sulfophtaliques, **Badische Anilin;** — 259822. Vanilline, **Société chimique des usines du Rhône** ; — 259853. Hydrate de thorium, **Kosmann** ; — 259927. Appareil et moyen de stérilisation, **Goehde** ; — 259959. Solutions de colorants dans l'acide lactique, **Boehringer** ; — 259960. Tannage à l'oxyde de chrome, **Boehringer** ; — 260056. Colorant pour laine mordancée, **Actien Gesells. für Anilin fab.** ; — 260094. Procédé de teinture, **Béraud et Lautmann**. — 260141. Vanilline, **Société chimique des usines du Rhône** ; — 260210. Matières colorantes tétrazoïques, **Levinstein Limited** ; — 260268. Nouvelles matières colorantes, **Levinstein Limited** ; — 260319. Essence de violettes artificielle, **Fritzsche** ; — 260329. *o* et *p* nitrobenzylaniline, **Compagnie parisenne** ; — 260330. Mordançage aux lactates, **Boehringer** ; — 260331. Préparation d'acide lactique pur, **Koepp et Cie** ; — 260555. Colorants violets, **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline**.

Annalen der Physik und der Chemie (Wiedeman) (Berlin).

N° 12, 1896. — BRAUN : Recherches pour prouver l'existence d'une conductibilité superficielle orientée. — *Id.* : Sur la variation continue d'une propriété électrique dans la couche de passage entre un solide et un liquide. — *Id.* : Sur la conductibilité électrique de l'air. — *Id.* : Recherches sur le courant magnétique. — MEBIRRE : Phénomènes de polarisation dans les tubes à vide. — BRION : Sur le passage du charbon de la variété non conductrice à la variété conductrice. — BUCHERER : Addition au mémoire sur l'action du magnétisme sur la force électromotrice. — WIEDEBURG : Sur la différence de potentiel entre les métaux et les électrolytes. — LEICK : Remarques additionnelles sur les propriétés magnétiques des précipités galvaniques. — WIEN : Sur les formes de mouvements cycloniques d'un liquide incompressible et sans frottement.— REINGAUM : Sur les différences de pression produites par la distillation isotherme. — SCHOTT (O.) : Sur la lumière électrique capillaire. — MURAOKA : La lumière du ver luisant. — WIKISING et SCEINER : Expérience destinée à prouver une action électro-dynamique du rayonnement solaire et sur le changement de la résistance au passage au contact de deux conducteurs, par des radiations électriques. — ZERMELO : Explications mécaniques de phénomènes irréversibles. — SOKOLOW : Rectification à mes recherches expérimentales sur l'électrolyse de l'eau. — *N°* 1. 1897. — DRUDE (P.) : Sur la théorie des ondes électriques stationnaires. — ZEHNDER (L.) : Sur le maniement des accumulateurs à haute tension. — ABEGG (R.) : Constantes diélectriques aux basses températures. — MARTENS (F.-F.) : Inductions magnétiques de disques horizontaux tournant dans le champ terrestre. — MULLER (E.) : Recherches expérimentales sur la constante de conductibilité calorifique absolue de l'air. — DAHMS (A.) : Additions et remarques au travail sur les points de congélation de mélanges binaires. — HAGENBACH (A.) : Essai de séparation par la diffusion des deux gaz de la clévéite. — HUFNER (G.) : Sur l'évaluation des coefficients de diffusion de quelques gaz dans l'eau. — GROSHANS (J.-A.) : Sur les températures correspondantes (pour des pressions de vapeurs égales). — GLAN (P.) : Recherches théoriques sur les corps élastiques et la lumière.

Annalen der Chemie (Liebig) (Leipzig), vol. CCXCIV.

3e partie. 23 *janvier* 1897. — VORLANDER (D.) : Synthèse des dérivés hydratés de la résorcine. — Id. : Synthèse et décomposition de l'hydrorésorcine. — Id. : Sur l'acide alkylhydrorésorcilique. — Id. et ERIG : Sur l'alkylhydrorésorcine. — VORLANDER et KNOTZSCH : Sur l'acide δ acétonique. — HARRIES (C.) : Sur les recherches stéréochimiques dans la série de la pipéridine. — ERDMANN (Ernst) et ERDMANN (Hugo)) : Sur la constitution du bleu « pateut ».

Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie (Leipzig), tome XXVII.

5e fascicule, 31 *décembre* 1896. — BARLOW (W.) : Structures homogènes et leur division symétrique (2 pl.). — Id. : Polarisation circulaire à l'état amorphe ou cristallin. — VATER (H.) : Action des autres corps en solution sur la cristallisation de CO^3Ca. — Id. : Nature des cristallites.

Le Gérant : C. NAUD.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

TOME II. N° 3. MARS 1897.

LES

ACTUALITÉS CHIMIQUES

REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

ACTION PHYSIOLOGIQUE DES PARFUMS

PAR

M. F. DUSSAUD

DOCTEUR ÈS SCIENCES
PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE DE MÉCANIQUE DE GENÈVE

ET

M. RUBBRECHT

Les substances odorantes, auxquelles l'illustre *Boerhaave* (1) attribuait une influence si considérable sur l'économie animale, ont perdu la place importante qu'elles ont longtemps occupée dans la thérapeutique et ne sont plus employées de nos jours que dans un petit nombre de cas. On pourrait citer le vinaigre, l'eau de Cologne, usités dans la syncope à cause de l'excitation qu'ils produisent sur le nerf olfactif, amenant par action réflexe une stimulation des fonctions psychiques, circulatoires et respiratoires.

Hippocrate, dit-on, chassa la peste d'Athènes en faisant suspendre des plantes aromatiques aux habitations et en brûlant des huiles odorantes sur les places publiques (2). L'étude des miasmes et des émanations malsaines a conduit à la cause qui les produit et dès lors le traitement antiseptique a détrôné l'emploi des matières odorantes qui ne donnaient le plus souvent, il faut bien le reconnaître, qu'une fausse sécurité.

(1) Hamanni BOERHAAVE. *Prælectiones academicæ in proprias institutiones rei medicæ edidit et notas addidit Albertus Haller*, vol. IV, p. 35. Gottingæ, 1743.

(2) LAROUSSE. *Grand dictionnaire universel du XIXe siècle*. Article *Parfum*.

Les parfums proprement dits sont pour ainsi dire complètement bannis de la médecine et ne sont plus guère usités que dans certaines spécialités.

Les rapports du sens de l'olfaction avec celui du goût sont si intimes qu'ils ont frappé de tout temps les gens observateurs, même en dehors du cercle des naturalistes. *J.-J. Rousseau* ne disait-il pas que « le sens de l'odorat est au goût ce que celui de la vue est au toucher » (1)?

L'étude de l'olfaction est bien vaste et il nous faudrait un grand volume pour exposer les hypothèses qui ont été émises et les travaux qui ont été faits sur la question.

Récemment encore a paru un remarquable ouvrage, *Die Physiologie des Geruchs*, du Dr *H. Zwaardemaker*, auquel l'auteur a consacré sept années et qui renferme, outre une relation et une critique très judicieuse des travaux parus, le résultat d'une foule d'expériences personnelles d'un grand intérêt. Nous n'aborderons ici que quelques points bien déterminés pour lesquels nous avons tâché de nous entourer de toutes les lumières possibles.

I

Quoiqu'il n'entre pas dans nos intentions de développer les idées anciennes sur la manière dont les odeurs seraient transmises à notre organe olfactif, nous ne saurions passer sous silence l'opinion de *Boerhaave*, non à cause de sa valeur intrinsèque, mais à cause de l'autorité considérable dont elle jouit.

Pour *Boerhaave* (2) l'olfaction est due à ce quelque chose de subtil que l'on trouve dans les animaux et les végétaux, qui habite l'eau, le sel et le savon et que l'on ne peut reconnaître par aucun appareil, si ce n'est le nerf olfactif. Les substances odorantes perdent toutes leurs forces du moment qu'elles sont dépourvues de leur esprit. Il en résulte que l'on perçoit seulement l'odeur des substances à cause de l'esprit recteur qui y est contenu. Les huiles cependant agissent favorablement en ce sens

(1) Dr H. Zwaardemaker, in Utrecht. *Die Physiologie des Geruchs*. Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelman, 1895.

(2) Boerhaave. *Prælectiones academicæ*, vol. IV, p. 65.

qu'elles s'envolent avec l'esprit recteur et adhèrent aux fosses nasales, augmentant ainsi l'effet des odeurs.

Dans l'idée de *Boerhaave*, l'esprit recteur était un esprit commun à tous les végétaux, toujours identique à lui-même, un principe distinct, insoluble, tel que la fécule, la colle, etc.

Les idées de *Boerhaave* furent admises sans conteste, les chimistes cherchèrent à l'envi à saisir cet être si fugace, si énigmatique qui se jouait de toutes leurs expérimentations.

Frappé de l'incertitude toujours croissante des résultats fournis par ces recherches, *Fourcroy* (1) vint à douter de l'existence d'un principe odorant uniforme, présentant les mêmes propriétés à quelque corps qu'il eût appartenu.

A la suite de la découverte des gaz et de l'extraction de l'esprit recteur de certains végétaux, on dut admettre l'existence de plusieurs principes variant avec la nature des plantes.

Une foule d'autres observations consignées dans le remarquable mémoire de *Fourcroy*, le conduisirent à nier l'existence de l'esprit recteur et à soutenir que « ce qu'on a nommé ainsi est un liquide aqueux ou alcoolique, chargé d'une plus ou moins grande quantité d'un ou de plusieurs principes immédiats quelconques des végétaux qui y sont dissous et qui, portés par l'air sur les nerfs olfactifs, y font naître, par leur action, la sensation de l'odeur ».

Le développement d'odeurs par le frottement de certains métaux, pour lesquels on ne s'était jamais avisé d'admettre l'existence d'un esprit recteur, était aux yeux de *Fourcroy* une des preuves les plus évidentes que les sensations olfactives sont produites par des particules se détachant du corps et venant au contact de notre nerf olfactif.

Ainsi les observations faites pendant un siècle, les essais les plus variés demeurés tous sans résultat n'avaient pu ébranler les idées de *Boerhaave*. Tellement était grand l'ascendant exercé sur les esprits par cet homme qui, malgré les erreurs qu'il put commettre, n'en reste pas moins le plus grand génie médical de son époque.

Fourcroy avait renversé la théorie de l'esprit recteur, mais ses

(1) Fourcroy. *Mémoire sur l'esprit recteur de Boerhaave, l'arome des chimistes français ou le principe de l'odeur des végétaux*, in *Annales de chimie*, 1798, t. XXVI, p. 232.

observations, tout en étant favorables à l'idée d'après laquelle les matières odorantes agiraient sur le nerf olfactif par le transport de leurs molécules, ne sont pas assez concluantes pour établir ce fait et n'excluent pas une autre théorie, la théorie dynamique. De nos jours encore cette hypothèse, qui cherche l'origine de ces impressions dans des vibrations déterminées par les molécules odorantes et transportées à notre organe olfactif par l'atmosphère ou un autre milieu, ne manque pas de partisans.

Leur grand argument, on pourrait presque dire le seul — nous avons en vain cherché d'en trouver un autre — c'est que des substances, le musc par exemple, peuvent répandre leur odeur pendant un temps considérable sans perdre sensiblement de leur poids. Mais ce fait, que prouve-t-il, sinon l'imperfection de nos balances? Cette conservation du poids total de la parcelle du musc peut d'ailleurs n'être qu'apparente et due à l'absorption d'une certaine quantité d'humidité, étant donné que le musc est une substance hygroscopique.

L'explication fournie par la théorie dynamique ne cadre pas, comme le fait remarquer *Longet*, avec le transport d'odeurs à des distances considérables. C'est un fait connu depuis longtemps et signalé par *Haller* (1) qu'à une distance très grande des côtes de Ceylan, de Sumatra, le vent est chargé de parfums. Les Hollandais reconnaissent les îles Moluques à plusieurs lieues par des vagues de parfums.

Nous essayerons maintenant de développer les arguments autrement puissants qui viennent à l'appui de la théorie matérielle, presque universellement admise aujourd'hui.

Les observations de *Bénédict Prevost*, de Genève, nous serviront en premier lieu. *Prevost* (2) avait remarqué qu'une substance odorante concrète placée sur une plaque de verre mouillée écarte l'eau de quelques doigts. Des fragments de matière odorante ou de petits morceaux de papier imprégnés d'une liqueur odorante s'animent de mouvements giratoires quand on les projette sur

(1) Alb.-V. Haller. *Elementa physiologiæ corporis humani*, tomus quintus. Lausannæ, sumptibus Francisci Grasset, 1763, p. 158.

(2) *Annales de chirurgie*, par les citoyens Guyton, etc., 1797, t. XXI. — Extrait d'un mémoire de M. Bened. Prevost, de Genève, sur les *Emanations des corps odorants*, par le citoyen Fourcroy, p. 254.

l'eau. Des fragments de camphre tenus dans l'eau écartent le liquide environnant, les particules liquides d'abord repoussées sont ensuite reportées vers le camphre.

Cette observation sur le camphre avait d'ailleurs déjà été faite par *Romieu* (1) qui attribuait la cause des mouvements à l'électricité. *Prevost* les croyait dus au dégagement d'un fluide élastique qui aurait amené un recul de la matière jetée sur l'eau, à la façon d'une fusée ou d'une arme à feu. Ce fluide élastique devenait à ses yeux l'esprit recteur. *Venturi* (2) et plus tard *Liégeois* (3) montrèrent que les mouvements du camphre et des matières odorantes devaient être autrement interprétés, mais l'observation n'en reste pas moins intacte et, vue à la lumière des idées modernes, apporte un appoint sérieux à l'établissement de la théorie matérielle.

Volta fit la même observation pour de très petits corps imprégnés d'éther et pour des particules d'acide benzoïque ou succinique, et *Brugnatelli* pour l'écorce de plantes aromatiques. *Berthellit* remarqua que des morceaux de camphre placés dans un tube barométrique déterminent un abaissement de la colonne mercurielle dans la branche correspondante et l'élèvent dans la branche opposée du tube (4). Cette observation est certes d'un grand poids.

Un autre travail, plus décisif encore, fut publié par *Liégeois* (5). Ce travail, fait sur un nombre considérable de substances, est intéressant en ce qu'il nous montre à l'œil nu et au microscope, des particules se détachant des corps odorants.

Nous venons de dire que *Venturi* n'admettait pas l'interprétation de *Prevost*. A la suite de ses expériences sur le camphre, il était arrivé à admettre que les mouvements du camphre sont dus à sa

(1) Romieu. *Mémoires de l'Académie des sciences*, p. 449. Paris, 1756.

(2) Venturi. Extrait d'un mémoire, etc., in *Annales de chimie*, 1797, t. XXI, p. 262. Paris

(3) Liégeois. *Mémoire sur les mouvements de certains corps organiques à la surface de l'eau*, in *Archives de physiologie normale et pathologique*, p. 35 et 256, 1868.

(4) Longet. *Traité de physiologie*, vol. III, p. 32.

(5) Liégeois. *Mémoire sur les mouvements de certains corps organiques et sur les applications qu'on peut en faire à la théorie des odeurs*, *Archives de physiologie normale et pathologique*, 1868, p. 25 et 236.

dissolution à la surface du liquide, à la réaction des molécules du camphre s'étendant à la surface de l'eau. *Liégeois* reprit ces expériences en les étendant considérablement. Favorable d'abord au fluide élastique de *Prevost*, il fut forcé de reconnaître que l'opinion de *Venturi* était bien la vraie. Il put voir tous les liquides odorants se disperser à la surface de l'eau.

Mais, comme *Liégeois* le fait remarquer, la dispersion de ces substances ne peut conduire rigoureusement à établir une théorie des odeurs. Il ne suffit pas de voir les molécules des corps odorants s'étendre sur l'eau, il faut voir si elles se répandent dans l'air, condition essentielle pour qu'elles puissent venir impressionner notre nerf olfactif.

En projetant 40 grammes d'huile à la surface du bassin du Luxembourg, il constata l'étalement de l'huile, la formation d'une série de couches concentriques, présentant la coloration de l'arc-en-ciel; à la périphérie ces couches se résolvaient en une poussière jaunâtre qui envahissait en peu de temps toute la surface du bassin.

L'expérience faite sur une glace mouillée donna les mêmes résultats et alors *Liégeois* put constater au microscope des globules graisseux du volume de 0,1 à $0^{mm},3$, c'étaient ceux qu'on pouvait voir à l'œil nu, et plus loin de fines granulations d'un diamètre de 1 à 4 μ.

Ces expériences démontrent un phénomène bien intéressant, c'est qu'un corps dont les molécules présentent une adhésion considérable entre elles perd sa cohésion au contact de l'eau. Cette circonstance a une grande importance si on considère que les substances sapides trouvent dans la bouche un liquide sans cesse étalé dans toutes les directions par les mouvements de la langue et des joues et rencontrent de cette manière des conditions très favorables à leur dispersion.

Par ses recherches *Liégeois* put se convaincre que les molécules des huiles fixes et volatiles sont entraînées avec la vapeur d'eau. Au-dessus d'une lame mouillée, à la surface de laquelle se dispersait l'huile, il plaça un verre de montre rempli d'eau pure il put constater au microscope après vingt-quatre heures une pellicule formée des mêmes granulations qu'il avait observées sur la plaque en verre. Des vases laissés dans le laboratoire

où se faisaient les expériences permirent de constater après vingt-quatre heures la présence de granulations graisseuses. Les expériences sur les huiles essentielles donnèrent les mêmes résultats avec cette différence qu'ici la dispersion se faisait même en l'absence de l'eau, ce qui n'était pas le cas pour les huiles.

Le travail si remarquable de *Liégeois* ne suffit pas, il est vrai, pour donner à la théorie matérielle des assises inébranlables, attendu qu'on n'a pu poursuivre les émanations odorantes à partir de leur source jusqu'à l'organe sensoriel comme on a pu le faire pour la lumière et pour le son. On pourrait dire qu'il n'est nullement certain que les particules qui se dégagent des corps odorants soient celles qui viennent impressionner notre nerf olfactif. La théorie dynamique, après le travail de *Liégeois*, peut encore être soutenue et on ne doit pas s'étonner de voir des personnes, aimant à réunir tous les phénomènes en une conception unique qui les domine, ne se séparer qu'à regret d'une théorie qui permet de rattacher l'olfaction aux mêmes lois de vibration que le son et la lumière. Mais il est un fait, c'est que tous les travaux effectués depuis le siècle dernier *viennent à l'appui de la théorie matérielle.*

Dans cet ordre d'idées se rangent aussi les expériences entreprises par *Tyndall* (1) pour étudier l'action des émanations odorantes sur la chaleur rayonnante.

Des feuilles et des fleurs de plantes aromatiques sèches furent introduites dans un tube en verre d'une longueur de huit pouces et d'un diamètre d'un quart de pouce. Pendant quelques minutes ces tubes furent traversés par un courant d'air sec et mis ensuite en communication avec le tube à expérience. Cet appareil n'est autre chose qu'un tube en verre fermé à ses deux extrémités par un bouchon de sel gemme, substance qui laisse passer complètement la chaleur rayonnante. Quand le tube est rempli d'air il se produit une absorption de la chaleur rayonnante représentée par 1. En partant de là, *Tyndall* trouva que les émanations des plantes aromatiques avaient sur la chaleur rayonnante une action extraordinairement intense.

(1) TYNDALL (John). *Contributions to molecular physics in the domain of radiant heat. — Action of odours upon radiant Heat,* p. 99. London, 1872.

L'odeur du thym interceptait une quantité de chaleur rayonnante représentée par 33.

Menthe poivrée	34
Menthe verte.	38
Lavande	32
Armoise	41

Tyndall expérimenta aussi sur une série de parfums. Il enroula de petits carrés de papier buvard sec de façon à former des cylindres d'une longueur de deux pouces. Il les imprégna d'une huile aromatique et les disposa dans son appareil de la même façon qu'il l'avait fait pour les plantes odorantes. Voici les résultats qu'il obtient.

Patchouli.	30
Bois de santal	32
Géranium	33
Essence de girofles	33,5
Essence de roses	36,5
Bergamote	44
Néroli.	47
Lavande	60
Citron	65
Portugal	67
Thym	68
Romarin	75
Huile de laurier.	80
Cassis	109

Pour terminer ce sujet nous citerons enfin les travaux remarquables de M. Charles Henry (1), Directeur du laboratoire de physiologie des sensations à la Sorbonne. Au cours de son œuvre physiologique, l'éminent savant français a imaginé avec son olfactomètre l'instrument le plus précieux pour les recherches qui nous occupent, et les résultats obtenus, indiquant pour chaque substance le minimum de poids nécessaire pour la perception, sont bien connus de tous.

(1) C. R. de l'Acad. des sciences, 9 février et 20 avril 1891. Associat. française pour l'avenir des sciences, 1891. — G. Berlemont, constructeur.

II

S'il existe sur le mode de transmission des odeurs une théorie qui soutienne bien la critique, il n'en est plus de même quand on étudie la façon dont les odeurs agissent sur les terminaisons périphériques de l'appareil olfactif.

Dans ce domaine le nombre des recherches se réduit à peu de chose et les résultats obtenus sont en contradiction les uns avec les autres.

Le nombre si restreint de travaux sur une question qui n'est cependant pas dépourvue d'intérêt s'explique très bien par l'extrême difficulté de l'expérimentation et par le peu de certitude des résultats que donne l'observation personnelle. Tout le monde sait combien il est difficile d'isoler les perceptions *olfactives* des perceptions *gustatives*.

Jean Müller (1) admettait que les matières odorantes pour pouvoir impressionner notre nerf olfactif doivent être préalablement dissoutes dans le liquide qui baigne la muqueuse pituitaire. D'après cette interprétation l'organe de l'olfaction fonctionnerait de la même manière que celui du goût. Pour impressionner nos terminaisons gustatives, les substances doivent être dissoutes dans la salive, les gaz aussi bien que les solides et les liquides. Cette hypothèse explique aussi facilement l'existence d'organes olfactifs développés chez les poissons.

Jean Müller vit bientôt que l'anatomie comparée ne pouvait guère servir d'appui à sa théorie. Que voit-on en effet chez les mammifères aquatiques ? Des organes olfactifs si peu développés que pendant très longtemps les savants ont discuté sur leur existence et sur leur siège. Si la dissolution des substances odorantes favorisait l'olfaction, on ne pourrait s'expliquer l'état rudimentaire de ces organes. Vue à la lumière des idées transformistes, cette objection contre les vues primitives de *Müller* augmente encore considérablement de poids.

Jean Müller crut alors pouvoir se baser sur l'anatomie patho-

(1) Johannes MULLER. *Handbuch der Physiologie des Menschen. Zweiten Band Erste Abtheilung*. Coblenz, 1837, p. 484.

logique et notamment sur ce fait que la suppression de la sécrétion nasale au début du coryza entraîne l'abolition des sensations olfactives. Mais, comme l'observe *Zwaardemaker* (1), pendant le coryza la sécheresse n'atteint guère que la portion respiratoire de la muqueuse pituitaire et s'accompagne de tuméfaction et d'hypérémie de toute la muqueuse.

Aronsohn (2), sous la direction de *Kronecker*, fit des expériences sur des matières dissoutes dans l'eau. Il les faisait arriver d'un demi-mètre de hauteur dans la cavité nasale, par l'intermédiaire d'un siphon, la tête étant penchée en avant. Les matières étaient en solution très diluée, vu que concentrées elles modifient tellement l'état de la muqueuse qu'elles rendent toute sensation impossible.

Ces expériences donnèrent des résultats positifs, mais il ne s'ensuit pas que les matières aient agi à l'état de dissolution. Il est bien possible que toute la cavité nasale ne fût pas complètement remplie au niveau de l'épithélium sensoriel et que l'impression ait été déterminée par des molécules odorantes entrées par évaporation dans les vésicules d'air restées dans la cavité nasale.

Les autres expérimentateurs ne furent pas plus heureux. Car on ne peut considérer comme démonstratif à ce point de vue un travail très considérable et très savant de *O.-J.-B. Wolff* (3). A la suite d'une première partie purement anatomique, *Wolff* relate ses expériences sur le fonctionnement d'un organe qu'il considère comme l'appareil olfactif des abeilles, contrairement aux opinions qui avaient régné avant lui. Etendant ses observations sur les abeilles aux autres animaux, il expose des conclusions générales sur le mécanisme de l'olfaction. Voici ce qu'il y a de fondamental dans la partie physiologique de cet ouvrage

Le liquide de la glande pituitaire des abeilles est recueilli sur un porte-objet. On trempe un scalpel dans un huile éthérée odorante et on le présente au mucus étalé sur le porte-objet. Aussitôt

(1) Zwaardmaker. *Physiologie des Geruchs*, p. 63.

(2) E. Aronsohn. *Experimentelle Untersuchungen zur Physiologie des Geruches.* Inaug.-Diss. d'après Zwaardmaker, p. 64.

(3) Dr O. J. B. Wolff. *Das Riechorgane der Biene, etc.*, in *Nova acta accademicæ Cæsariæ Leopoldino-Carolinæ Germanicæ naturæ curiosorum*, t. XXXVIII. Dresde, 1876.

on voit les globules qui nagent dans le sérum pituitaire, avec lequel ils forment le mucus pituitaire, s'écarter dans la direction du scalpel qui leur est présenté. En même temps le dessèchement du sérum pituitaire est retardé.

Les matières odorantes s'élancent avec force contre le mucus, y pénètrent et forment avec ses molécules une combinaison chimique. Pour le prouver *Wolff* montre comment les molécules odorantes ont changé de propriétés par leur incorporation au mucus pituitaire. Les gouttelettes des huiles essentielles ne sont pas altérées normalement au contact de l'ammoniaque. Quand elles se trouvent dans les globules du mucus pituitaire, elles sont lentement dissoutes par cet agent.

Ce mémoire, malgré la critique qu'on peut lui faire de n'être pas assez démonstratif en ce qui concerne l'application du mécanisme de l'olfaction chez les abeilles aux organismes supérieurs, n'en présente pas moins de grands mérites et constitue un progrès considérable sur tout ce qui avait été fait antérieurement.

Nous avons vu deux théories, l'une de *Jean Müller* admettant une simple dissolution des odeurs dans le mucus pituitaire, l'autre de *Wolff* cherchant à établir une combinaison des matières odorantes avec ce mucus. Une autre théorie est celle de *Ramsay* (1), considérant le mode d'action des odeurs comme étant de nature vibratoire.

L'odeur appartient à certains éléments et à leurs composés. Ainsi le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le sélénium, le tellure, corps qui sont volatils ou qui émettent des vapeurs à la température ordinaire, ont une odeur caractéristique. Il en est de même de leurs composés.

Les substances qui n'ont pas d'odeur ou qui produisent simplement une irritation des narines ont un poids moléculaire peu élevé; par exemple, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote; les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, l'ammoniaque ont seulement une action irritante et pas d'odeur. Cette remarque est surtout facile à faire sur les corps de la série organique. Dans la série du méthane, les deux premiers termes n'ont pas d'odeur; c'est seulement à partir du butane, corps trente fois plus lourd que

(1) William Ramsay. University College Bristol. *On Smell. in Nature, a weekly illustrated journal of science*, vol. XXVI, p. 187.

l'hydrogène, que l'on perçoit une odeur bien caractérisée. De la même manière l'odeur augmente dans la série des oléfines à mesure qu'on s'élève; les derniers corps, il est vrai, n'ont pas d'odeur, mais ils sont solides. Même remarque pour les alcools : l'alcool méthylique pur est dépourvu d'odeur; l'alcool éthylique a une odeur agréable et l'odeur des alcools augmente jusqu'à ce qu'on arrive à des solides n'émettant pas de vapeurs appréciables à la température ordinaire.

Chose remarquable aussi, c'est l'élément qui entre dans la composition du corps qui lui donne son odeur caractéristique. Les dérivés du chlore et de ses oxydes ont une odeur de chlore. Le soufre, le sélénium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine, ont une odeur caractéristique. La même règle est suivie dans la série organique : l'odeur des paraffines est caractéristique. Il suffit de présenter à un chimiste habitué à manier ces substances un corps quelconque de la série organique pour qu'il lui assigne immédiatement sa place. *Ramsay* a pu faire des analyses de certains mélanges à 2 p. 100 près, en additionnant des poids donnés de matières, de façon à obtenir l'odeur du mélange à analyser. Il dit aussi qu'il est facile avec un peu d'exercice de dire à peu près le point d'ébullition d'un corps quand on connaît son odeur.

Un chimiste s'occupant des parfums d'une manière spéciale distingue jusqu'à 200 odeurs à la fois dans un laboratoire.

« Il est, dit *Ramsay*, probable que notre sens olfactif est excité par des vibrations d'une période plus basse que celles qui produisent la lumière ou la chaleur. Ces vibrations sont portées par des molécules gazeuses sur le réseau nerveux de la muqueuse olfactive. La différence des odeurs est due à l'énergie et à la nature de la vibration, la nature étant influencée par le nombre et le ton des harmoniques.

Pour produire une sensation olfactive, les corps doivent avoir un poids moléculaire au moins quinze fois plus grand que celui de l'hydrogène.

L'augmentation du pouvoir odorant avec l'accroissement du poids moléculaire s'accorde très bien avec l'hypothèse d'après laquelle ce seraient des vibrations qui impressionneraient le nerf olfactif. La période de la vibration des molécules légères est trop rapide pour affecter notre sens.

Les vibrations des corps odorants agiraient sur les cils terminaux des cellules olfactives et seraient transmises ainsi aux centres nerveux.

L'auteur avoue qu'il n'avance sa théorie qu'avec la plus grande défiance. Mais, ajoute-t-il, si même des recherches ultérieures prouvent son inexactitude, elle aura eu pour effet de provoquer des recherches dans ce sens.

III

La psychologie de l'olfaction est encore à son berceau Elle a été inaugurée, il y a deux ans, par *Carl-Max Giesseler* (1).

Nous extrairons de ce travail les observations qui se rapportent aux parfums, mais il convient que nous donnions d'abord la division des odeurs, telle que la fait *Giesseler*.

Partant de la difficulté qu'il y a de grouper les odeurs suivant leur analogie et de l'impossibilité où l'on est de les classer rigoureusement, de quelque manière qu'on les envisage, l'auteur divise les émanations odorantes en prenant une base purement subjective, suivant les sensations qu'elles font naître en nous. Cette subdivision, tout en n'établissant pas un groupement de toutes les odeurs, est très admissible surtout dans une étude psychologique, d'autant plus que l'action prédominante des substances odorantes est de nature psychique.

Une première division comprend les odeurs dont l'action physique l'emporte sur l'effet psychologique. Telle est l'odeur du tabac à priser qui produit l'éternuement, de vapeurs sulfureuses qui déterminent la toux.

Dans une seconde classe rentrent les odeurs qui ont une action excitante sur un appareil important et qui font naître en même temps certains états psychiques. Ce sont les odeurs idéalisantes, désidéalisantes, gastrales et érotiques. L'action produite sur le système respiratoire est la plus importante. Cet appareil s'ouvre aux odeurs favorables à l'organisme et repousse celles qui sont nuisibles. Les odeurs favorables produisent dans notre cons-

(1) Dr Phil.-Carl.-Max Giessseler, in Erfurt. *Wegweizer zu einer Psychologie des Geruches.* Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss., 1894.

cience des tendances idéalisantes, notamment des dispositions esthétiques, morales et logiques. Les parfums de certaines fleurs, de certaines résines, de certaines huiles, l'arome du tabac, du café sont idéalisants; le café et le tabac ont plus spécialement une action sur notre logique.

Une troisième classe comprend les odeurs qui agissent en excitant uniquement certains complexus organiques nerveux et musculaires.

Les odeurs idéalisantes ont une triple action sur notre conscience : une action esthétisante, moralisante et logicisante. Je me permets de traduire ainsi les trois mots de l'auteur : *ästhetetisierend, ethisierend, logicisierend.*

Quand un parfum vient affecter notre organe olfactif, l'organisme s'ouvre pour le recevoir. Il se produit une stimulation de la fonction respiratoire amenant une activité plus grande de la contraction du cœur et une augmentation de la fréquence du pouls. Un sentiment de bien-être général parcourt l'organisme. Sous l'influence d'une irrigation sanguine plus abondante, le système nerveux active plus énergiquement les différents actes auxquels il préside. Les muscles, notamment ceux des organes des sens, fonctionnent mieux. Les impressions produites par le monde extérieur sur ces organes sont plus vives. A cette augmentation de la sensibilité correspond un accroissement de netteté des situations antérieures.

Grâce à cette double influence, on observe une augmentation de l'imagination. Toutes les situations agréables, vivantes, se présentent de préférence à l'esprit. Comme les couleurs vives nous plaisent plutôt que les couleurs sombres, nous aurons une perception plus intense des premières, tandis que les dernières passeront à l'arrière-plan.

Bientôt l'action des objets extérieurs devient moins nette, l'attention se concentre, des situations idéales surgissent devant nous. Ceci se fait par un double procédé : par élimination et par interpolation. L'esprit élimine des représentations du monde extérieur, tout ce qui pourrait troubler son bien-être. En même temps dans le tableau d'où sont bannis tous les détails choquants ou désagréables, apparaissent de nouvelles images venant compléter ce qui pourrait manquer à la beauté du tableau.

Les odeurs idéalisantes ont encore une action moralisante. Les parfums, avons-nous vu, augmentent le *tonus* musculaire. Cet accroissement d'énergie amène un accord plus grand entre le propos et l'action et en même temps un sentiment de domination plus facile de soi-même. Or, ce sentiment se trouve à la base de la morale. Les parfums agissent encore d'une autre façon. Le bien-être général qu'ils déterminent met naturellement à l'arrière-plan tous les instincts bas, toutes les inclinations mauvaises. De plus, en augmentant la facilité de passer du concret à l'abstrait, ces substances nous font arriver plus aisément aux conceptions élevées de la morale. Nous croyant meilleurs nous-mêmes, nous reportons naturellement ces sentiments sur nos semblables, nous les croyons de bons citoyens animés d'excellentes intentions, des hommes droits et nous les traitons avec les égards convenant à de telles personnes.

Parmi les odeurs idéalisantes quelques-unes ont une action logicisante, telles sont par exemple, l'odeur d'un bon cigare, celle du café brûlé. Ces odeurs atténuent la vivacité des sensations qui nous viennent de l'extérieur. En même temps elles agissent sur le cerveau en diminuant ses préoccupations et en l'éclaircissant. Les rapports des choses entre elles nous apparaissent avec plus de netteté. Chez ceux qui se livrent à des travaux intellectuels, ces odeurs sont d'excellents stimulants. Elles sont très utiles chez les personnes oisives, elles guident leur imagination qui autrement divague sans plan déterminé.

Ce travail de *Giesseler*, on ne saurait le méconnaître, renferme beaucoup de données très vraies. L'auteur y fait preuve d'un esprit d'observation très fin et démêle avec une grande sagacité les mille impressions différentes que font naître en nous les odeurs. Nous sommes cependant loin de prétendre qu'on ne puisse révoquer en doute telle ou telle assertion contenue dans le mémoire de *Giesseler*. Une chose qui résulte à l'évidence de ce travail, c'est que l'homme s'ouvre aux odeurs idéalisantes, qu'il les aime, qu'il les recherche. Ces odeurs ont sur lui une action des plus heureuses. N'est-ce pas plus qu'il n'en faut pour nous engager à continuer et encourager l'emploi des parfums.

REVUE DES PERFECTIONNEMENTS

APPORTÉS

A LA GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

DEPUIS 1870

(*Suite*) (1)

Fabrication de l'acide chlorhydrique et du chlore.

La condensation de l'acide chlorhydrique qui se dégage des fours à sulfate a été considérablement perfectionnée. Les tours à plateaux en grès de Lunge-Rohrmann rendent les plus grands services (il en est de même dans la condensation de l'acide nitrique). On a aussi perfectionné les pompes à acides et les monte-jus qui servent à envoyer au sommet des tours à condensation les acides faibles, ou servent à remplir les bonbonnes.

A mesure que la fabrication de la soude à l'ammoniaque s'est développée, l'acide chlorhydrique a monté de prix. C'est aujourd'hui un produit relativement cher, alors qu'il y a trente ans on ne savait qu'en faire. En Angleterre, où l'on se sert surtout du procédé Leblanc et moins de celui de Solvay, pour la fabrication de la soude, le prix de l'acide chlorhydrique n'a pas augmenté dans d'aussi grandes proportions qu'en France, par exemple.

En Allemagne, le prix de l'acide chlorhydrique est toujours assez bas en raison de la grande production. L'acide chlorhydrique n'y est pas seulement fabriqué par le procédé Leblanc, mais aussi par la décomposition du chlorure de potassium pour la préparation de la potasse et à Stassfurt par le traitement du chlorure de magnésium. En outre, la consommation d'acide chlorhydrique absorbé par l'industrie sucrière a beaucoup baissé; il en est de

(1) Voir le numéro de février.

même dans certaines autres branches de la chimie appliquée. C'est ainsi que l'on a dû abandonner, à cause du haut prix de l'acide chlorhydrique, la régénération du soufre contenu dans les charrées de soude, de même la transformation des scories de Thomas (scories de déphosphoration) qui étaient transformées en phosphate de chaux précipité. Dans beaucoup d'industries, on remplace l'onéreux acide chlorhydrique par l'acide sulfurique qui devient chaque jour meilleur marché. On se sert aussi de l'acide sulfureux, ainsi pour l'extraction des os dans la fabrication de la gélatine et de la colle. — C'est pourquoi dans les pays où l'acide chlorhydrique trouve un débouché, comme en France et en Allemagne, on prépare le chlore par le procédé Deacon, ($HCl + O + CuCl^2$), tandis qu'en Angleterre, où l'on ne sait que faire de l'acide chlorhydrique, on transforme ce dernier en chlore par le procédé Weldon (régénération de MnO^2). L'Angleterre traite chaque année 700 000 tonnes de sel et le transforme en sulfate et acide chlorhydrique. La plus grande partie de l'acide chlorhydrique produit par l'industrie sert actuellement à la préparation du chlore et de ses dérivés, mais un sérieux concurrent vient d'entrer en lice : la décomposition électrolytique du sel marin qui bientôt possédera le monopole de la fabrication du chlore, tandis que les fours à sulfate fourniront la petite quantité d'acide chlorhydrique nécessaire à l'industrie (matières colorantes, fabriques de colle, etc.).

L'électricité travaille à bien meilleur compte que le procédé de préparation du chlore le plus répandu à l'heure actuelle ; le procédé Weldon emploie pour préparer 100 kilogrammes de chlore :

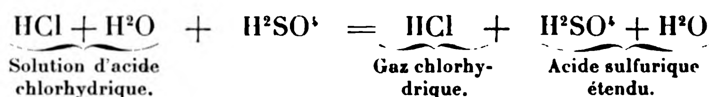
1 200	kilogrammes	d'acide chlorhydrique à 20° Baumé.
75	—	de carbonate de chaux.
200	—	de chaux vive, etc.
2	—	de bioxyde de manganèse.

(Le manganèse étant régénéré, ces 2 kilogrammes représentent seulement les pertes inhérentes au procédé.)

Le procédé Deacon est certainement moins onéreux, mais sera tôt ou tard remplacé par les méthodes électrolytiques.

Depuis quelque temps, les progrès réalisés en Angleterre par

le procédé Solvay ont introduit peu à peu le système de Deacon. Ce procédé, qui sert surtout à produire le chlorure de chaux, fut inventé peu après celui de Weldon, mais fut accepté sans enthousiasme de la part des fabricants anglais, car il y avait à cette époque surproduction d'acide chlorhydrique. En outre, le procédé Deacon donne un chlore très dilué d'air et exige des chambres plus vastes pour la préparation du chlorure de chaux. On estimait aussi ce procédé moins bon que celui de Weldon, parce que dans la fabrique de Gaskell-Deacon et C[ie], à Widnes, on employait aussi à côté du procédé Deacon le procédé Weldon. L'emploi des deux procédés l'un à côté de l'autre est pourtant bien compréhensible : dans le procédé Deacon, la décomposition de l'acide chlorhydrique est incomplète et les gaz fournis par cet appareil se composent de vapeur d'eau, de chlore et de gaz chlorhydrique; c'est ce dernier qui, condensé, servait à alimenter l'appareil de Weldon jusqu'au moment où la fabrique Rhenania montra la possibilité d'enlever le gaz chlorhydrique à ses solutions, au moyen de l'acide sulfurique. Ce procédé est basé sur les propriétés hygroscopique de l'acide sulfurique, observées par P.-W. Hofmann, en 1870. Hoffmann avait proposé en effet de préparer le gaz chlorhydrique pur en décomposant les solutions d'acide chlorhydrique par de l'acide sulfurique concentré (ce procédé est peu employé, car il ne retient pas l'arsenic).



Pour 100 kilogrammes d'acide chlorhydrique commercial à 20° B. on a besoin de 550 à 600 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B. Mais tous ces procédés de préparation du chlore ont trouvé de sérieux concurrents dans les méthodes électrolytiques.

Dans la lutte du procédé Leblanc pour la fabrication de la soude contre le procédé à l'ammoniaque, le premier avait l'avantage de fournir le chlore nécessaire à la préparation des chlorures décolorants; aussi, Solvay et Mond tâchèrent d'élargir le cycle des opérations du procédé à l'ammoniaque et d'y introduire la préparation des chlorures décolorants.

Solvay transforme les solutions de chlorure de calcium qui restent comme résidu de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, tandis que Mond fait du chlorure d'ammonium. Solvay fit ses premiers essais à Dombasle, puis entra en relation avec le grand fabricant de papier de Naeyer de Willebrœck, près de Malines en Belgique. On chauffait à 1200-1400° C dans de grandes tours en grès, d'un mètre de diamètre, un mélange de chlorure de calcium et d'argile. Dans cette opération, il se formait un mélange de chlore et d'acide chlorhydrique qui servait à faire des solutions de chlorure de chaux. Ce procédé a été abandonné.

Brunner, Mond et Cie, de Northwich, emploient les appareils mécaniques de Langer pour la préparation du chlorure de chaux. (D. R. P., n° 39 661.)

On se sert aussi de ces appareils dans certaines usines allemandes (Rhenania-Stolberg), ils facilitent beaucoup le travail pour les ouvriers et le rendent plus salubre. Les appareils employés à la Rhenania consistent en une série de tuyaux horizontaux placés les uns au-dessus des autres et contenant des vis sans fin pour le transport de la chaux (système analogue à celui dont on se sert en meunerie). On verse la chaux à l'orifice supérieur, tandis que le chlore marchant en sens inverse arrive à l'orifice inférieur. Cet orifice inférieur correspond à un entonnoir et aux tonneaux dans lesquels on emballe le chlorure de chaux.

Ces appareils ne peuvent pas utiliser le chlore concentré, la réaction étant très vive et la température s'élevant dans des limites trop étendues. Si par contre on travaille avec le gaz de l'appareil de Deacon ou avec celui de Weldon *mélangé d'air*, on obtient de très bons résultats.

Après de nombreux essais entrepris par Deacon, Gossage, Bowkes, Muspratt, Schlœsing, Roland et d'autres, Ernest Solvay est arrivé le premier à fabriquer en grand la soude par le procédé à l'ammoniaque.

Ernest Solvay travaillait à Bruxelles à son procédé de préparation de la soude lorsqu'il fut amené à s'occuper de l'usine à gaz qui ne savait que faire de ses eaux ammoniacales. Ce travail le mit sur la voie et, en 1863, il commença à fabriquer en petit à Comket. En 1867, Solvay exposa à Paris et obtint une médaille

de bronze ; en 1873, à Vienne, un diplôme d'honneur, l'usine grandissait chaque jour.

Mond, en 1883 (D. R. P., 1683), eut aussi l'idée de transformer en chlorures décolorants le chlorure de calcium, il avait eu, tout d'abord, l'intention de préparer du peroxyde de calcium et de transformer ce dernier en eau oxygénée. Mais pourquoi ne pas prendre directement la solution de chlorure d'ammonium, sans régénérer au préalable l'ammoniaque. C'est alors que Mond inventa ses deux procédés de régénération au nickel et à la magnésie.

Dans le procédé au nickel, qui date de 1886 (D. R. P., 40 685, 40 686), on chauffe dans des cornues horizontales des morceaux d'oxyde de nickel ou des boules en argile imbibées d'un sel de nickel, de façon à transformer tout ce nickel en oxyde. Quand la température atteint 380°, on dirige dans les cornues de la vapeur de chlorhydrate d'ammoniaque. L'acide chlorydrique se combine au nickel, tandis que l'ammoniaque est régénérée et condensée pour rentrer dans la fabrication. On chauffe alors à 600° et on dirige un courant d'air sur les sels de nickel ; ces derniers sont décomposés en chlore et oxyde. Le procédé est donc continu.

Ce procédé présente un inconvénient : le nickel à l'état de chlorure est un peu volatil ; en outre, il possède la propriété de décomposer le gaz carbonique et l'oxyde de carbone, aussi les boules d'argile se recouvrent-elles d'une couche noire de charbon et deviennent inutilisables.

Le procédé de Mond, à la magnésie, est beaucoup plus pratique et comprend 5 phases :

1° La préparation du sel ammoniac par congélation des solutions de chlorure d'ammonium ;

2° Gazéification du chlorhydrate d'ammoniaque dans des cornues verticales en fer fondu, chauffées extérieurement et doublées intérieurement en terre réfractaire, les cornues sont chargées comme un calorifère ou un régénérateur ;

3° Fixation du chlore du sel ammoniac, en en faisant passer les vapeurs à 300° sur des boulets de magnésie contenus dans des cornues verticales doublées en matériaux réfractaires. L'ammoniaque qui se dégage est condensée ainsi que la vapeur d'eau ;

4° Elimination des dernières traces de gaz ammoniac par un

courant d'acide carbonique chauffé à 600° dans un régénérateur Siemens-Cowper ;

5° Décomposition du chlorure de magnésium par un courant d'air chaud (600°). On obtient ainsi un gaz contenant 18 à 20 p. 100 de chlore et un peu de gaz chlorhydrique.

Les difficultés techniques qu'a rencontrées ce procédé dans la pratique sont considérables. Il est en effet très difficile d'arriver à avoir des joints imperméables aux températures de 300 à 700°; en outre, les frais d'installation, de combustible et de surveillance sont très grands.

Chlore liquide.

La Rhenania fabrique à Rheinau, près de Mannheim, le chlore liquide d'après les brevets de la Badische-Anilin et Soda-fabrik de Ludwigshafen-sur-Rhin. Le chlore est comprimé au moyen de pompes spéciales (lubrifiées au moyen de plombagine), construites en fonte de fer qui est inattaquée par le chlore sec. Le chlore liquide est vendu en bonbonnes analogues à celles que l'on emploie pour l'acide carbonique ou l'anhydride sulfureux.

Fabrication de la soude.

La consommation de la soude ayant augmenté dans toutes les industries, sa production a augmenté parallèlement. On peut compter qu'elle augmente *en moyenne* de 4 p. 100 par an. Cette augmentation n'a pas été régulière, loin de là ; mais elle a dépendu avant tout des tarifs douaniers.

Au commencement du siècle jusqu'en 1865, la soude a été fabriquée exclusivement par le procédé Leblanc ; c'est à partir de 1865 seulement que le procédé à l'ammoniaque entre en scène. La réaction sur laquelle il est basé avait été découverte et *brevetée* en 1838 par Dyar et Hemming (Patente anglaise n° 7713). En Allemagne, Moritz Honigmann fabriqua aussi la soude, indépendamment de Solvay. Honigmann, en 1869, avait déjà essayé de transformer les solutions de soude brute du procédé Leblanc en carbonate pur, par sursaturation avec CO^2 et séparation du bicarbonate, de façon à économiser l'évaporation de grandes

quantités de liquide. La solubilité du bicarbonate de soude fut l'obstacle à la vulgarisation de ce procédé. Honigmann fonda bientôt (en 1870) près d'Aix-la-Chapelle, à Gutenberg, la première fabrique allemande de soude à l'ammoniaque, qui prit bientôt un grand développement.

La fabrique fondée par Solvay à Comket et celle de Honigmann se trouvaient dans une fâcheuse situation géographique parce que le sel ne s'y trouvait qu'à l'état de minerai. C'est pourquoi Honigman fonda les fabriques de Duisbourg, de Nuremberg, de Rothenfelde, de Inowrazlaw et de Buckau, qui avaient des sources salines à leur disposition, tandis que Solvay s'établissait en 1872 à Dombasle, près de Nancy; en 1874, à Northwich (Mond, Brunner et Cie); à Weylen en 1880, à Bernbourg, en 1883; à Beresniki, en Russie, en 1883; à Syracuse, en Amérique, en 1884; à Ebensel, en 1885, et la même année encore à Saaralben.

Tous les établissements Solvay réunis fournissent environ 30 p. 100 de la soude à l'ammoniaque.

En Angleterre, la fabrique de Brunner, Mond et Cie, de Northwith (Cheschire), augmente chaque jour d'importance. Elle fabrique aussi par le procédé à l'ammoniaque.

Les manufacturiers anglais ne surent pas apprécier dans ses commencements le procédé Solvay, cela ressort clairement d'un rapport de Weldon écrit en 1883 et dans lequel il s'étonne des progrès réalisés par le procédé à l'ammoniaque. On craignait aussi, à tort, les pertes d'ammoniaque et la cherté de ce dernier produit, car, à ce moment, on ne savait le retirer que des eaux ammoniacales des usines à gaz, tandis qu'à l'heure actuelle un des grands producteurs est la préparation du coke métallurgique (procédé Carvès, etc.).

En France, 16 p. 100 de la soude fabriquée le sont par le procédé Leblanc, en Allemagne 13 p. 100 seulement, en Autriche 36 p. 100, tandis qu'en Angleterre 50 p. 100 sont fabriqués par le procédé Leblanc et 50 p. 100 par le procédé à l'ammoniaque. Pendant fort longtemps, la fabrique de Ludwig Mond fut la seule à employer le procédé à l'ammoniaque.

Les progrès réalisés par le procédé à l'ammoniaque ont amené les manufacturiers préparant la soude Leblanc à perfectionner leur matériel. C'est ainsi qu'ont été inventés les fours tournants

(revolver), les appareils évaporatoires de Thelen, les fours à calciner, etc.

Il en est de même de la régénération du soufre qui, fondée sur le procédé de Mond et Schaffner, a été rémunératrice pendant de longues années. Au lieu de laisser s'oxyder à l'air les charrées, Mond activa leur transformation par insufflation d'air et obtint ainsi une lessive de sulfure dans laquelle les polysulfures et les hyposulfites se trouvaient dans des proportions telles que, par addition d'acide chlorhydrique, il se précipitait du soufre et du sulfate de chaux. La séparation de ces deux corps était réalisée par de la vapeur d'eau à 2 atmosphères et demie.

Pendant plus de vingt ans, les fabriques de soude Leblanc régénérèrent leur soufre, mais avec l'augmentation du prix de l'acide chlorhydrique, ce procédé fut abandonné. En effet, si l'on ne compte même l'acide chlorhydrique qu'à 2 fr. 50 les 100 kilogrammes, il en faut 400 kilogrammes pour 100 kilogrammes de soufre ; on arrive ainsi au prix de 10 francs les 100 kilogrammes de soufre régénéré, alors que le soufre naturel ne coûte que 11 francs, et à ces 10 francs d'acide chlorhydrique il faut ajouter la main-d'œuvre, la vapeur et la manutention, etc. C'est alors qu'en 1882 Schaffner et Helbig proposèrent une nouvelle méthode de régénération du soufre au moyen du chlorure de magnésium. Chance, en 1883, fonda à Oldbury, puis à Birmingham, une fabrique basée sur ce procédé ; il essaya aussi de décomposer les charrées par du gaz carbonique. Il existe en France, de même qu'en Angleterre, des fabriques travaillant avec le système de Chance ; les sulfures et polysulfures sont décomposés par le gaz carbonique en carbonate de chaux et gaz sulfhydrique.



$$Ca(SH)^2 + CO^2 + H^2O = CO^3Ca + 2H^2S$$

Ce gaz est brûlé avec précaution et fournit du soufre.

Chance a apporté depuis différents perfectionnements à son procédé. Au lieu de séparer, comme primitivement, les gaz en deux catégories, l'un riche (33 p. 100) en H^2S, l'autre riche en azote, les gaz sont mélangés et brûlés dans un four de Claus. Le four de Claus permet de traiter un gaz contenant de l'acide carbonique et de l'azote et seulement 25 p. 100 d'hydrogène sulfuré, tel que le fournit l'appareil de Chance.

Grâce au procédé Chance, le cycle Leblanc est complet et tous les résidus sont utilisés, soit indirectement, soit directement, en les faisant rentrer dans la fabrication. Le précipité de carbonate de chaux du procédé Chance est transformé en ciment.

Préparation par voie électrolytique de la soude, de la potasse et du chlore.

Cette préparation est basée sur la décomposition au moyen du courant électrique du chlorure de sodium. Sous l'action de l'électricité, le sodium se rend à la cathode et est transformé en soude caustique par l'eau de la dissolution, tandis que le chlore se rend à l'anode.

Une des plus grandes difficultés de l'électrolyse du chlorure de sodium consiste dans l'emploi de diaphragmes ; en effet, il faut séparer aussi complètement que possible le compartiment négatif où se produisent la soude et l'hydrogène, du compartiment positif où se dégage le chlore ; la diffusion de la liqueur alcaline du compartiment *positif* au *négatif* doit toujours être réduite au minimum, pour éviter la formation d'hypochlorites. Pour cela, il faut nécessairement recourir aux diaphragmes poreux. Or, il ne paraît pas actuellement exister de cloison poreuse qui résiste convenablement à l'action des alcalins. C'est principalement sur la question des diaphragmes qu'ont porté les recherches des inventeurs ; les uns les suppriment entièrement en produisant la soude par décomposition du sodium en dehors de l'électrolyte ; d'autres emploient des diaphragmes incomplets.

La température joue aussi un grand rôle dans cette décomposition, car le pouvoir conducteur des solutions de chlorure de sodium croît avec la température, c'est pour cette raison que l'on travaille à 80-90° C. Il faut aussi que la solution ait toujours à peu près la même teneur en chlorure de sodium, car dès que la solution entourant la cathode contient 8 p. 100 de soude, le rendement descend au-dessous de 75 p. 100. On est alors obligé d'arrêter l'opération, d'évaporer la solution de soude et d'en retirer le sel marin peu soluble qui se dépose en premier, ou de saturer la soude dans l'électrolyseur par un courant de gaz carbonique et de recueillir le bicarbonate formé.

La préparation électrolytique de la potasse se répand plus facilement que celle de la soude et ceci pour plusieurs raisons : La résistance d'une solution de chlorure de potassium est *plus petite* que celle d'une solution de chlorure de sodium de même concentration. En outre, l'équivalent électrolytique du potassium est plus grand que celui du sodium, c'est-à-dire que les quantités de potasse et de soude produites par un coulomb sont dans le rapport de :

KOH	NaOH
56	40

tandis que dans l'un et l'autre cas la quantité de chlore dégagé reste la même.

Ceci explique l'essor que prennent des fabriques de chlorate de potasse par voie électrolytique (procédé Gall et de Montlaur) ; c'est ainsi que l'usine de Vallorbes, qui utilise une force hydraulique de 3000 chevaux, peut préparer 3000 kilogrammes de chlorate de potasse par vingt-quatre heures.

BIBLIOGRAPHIE ET SOMMAIRES

I. — BIBLIOGRAPHIE

Bibliothèque de la Revue Générale des Sciences.

La *Revue générale des Sciences*, dirigée par M. L. Olivier, vient d'instituer une nouvelle *Bibliothèque scientifique*, dont le but est de publier, sous une forme condensée mais toutefois complète, un exposé général de l'état actuel des diverses sciences. De même que les articles de la *Revue des sciences*, ces monographies seront consacrées à des sujets portant sur toutes les sciences pures et appliquées; elles insisteront particulièrement sur celles où des tendances nouvelles se font jour et s'attacheront à montrer en chacune l'orientation actuelle des recherches. Le côté industriel et la partie applicative seront particulièrement étudiés dans chacun de ces nouveaux volumes. Nous en avons la preuve dans les deux premiers volumes de cette nouvelle bibliothèque : *la Plaque photographique*, de Colson, et *l'Acétylène*, de M. Pélissier, que nous allons rapidement analyser.

La plaque photographique, par R. Colson, capitaine du génie, répétiteur à l'École Polytechnique. 1 vol. de la Bibliothèque de la *Revue des Sciences*. G. Carré et C. Naud, éditeurs. Paris, 1897.

Ce volume est certainement l'un des plus complets qui ait été fait sur la plaque photographique. Comme son titre l'indique, toute la question appareils et matériel photographiques a été mise de côté pour ne s'en tenir qu'à la partie théorique. Le but de l'auteur a été le suivant : donner à l'opérateur des connaissances faciles et approfondies sur le mécanisme par lequel la plaque photographique s'impressionne et donne une image, ainsi que sur les différentes et nombreuses causes qui peuvent soit produire, soit modifier ce résultat. C'est le détail de ces connaissances que l'auteur s'est proposé de réunir et de classer *dans un exposé intelligible à tous*, en les complétant sur plusieurs points par des observations personnelles et par des éclaircissements qui en font un ensemble se suffisant à lui-même.

Le chapitre 1er est consacré au *développement* et à l'action des différents révélateurs, accélérateurs, retardateurs, etc., ainsi qu'à la théorie même du développement et aux actions chimiques qui produisent une impression.

Les chapitres II, III et IV passent en revue les actions physiques et chimiques de la lumière, sa nature, ses actions calorifiques et mécaniques, ses différentes transformations en énergie chimique, lumineuse, calorifique et mécanique.

Le chapitre V est consacré aux rayons X. C'est un exposé mûri de l'ensemble de la question comprenant tout ce que l'on sait actuellement sur l'effet photographique de ces rayons au point de vue pratique et théorique.

Enfin les chapitres VI à VIII sont consacrés à certaines expériences de Niepce de Saint-Victor sur l'emmagasinement de la lumière, la conservation des plaques, le voile, etc...

L'éclairage à l'acétylène, par G. PELISSIER. 1 volume de la *Bibliothèque de la Revue générale des Sciences*. G. Carré et Naud, éditeurs. Paris, 1897.

Cet ouvrage constitue, bien que sous une forme succincte, l'étude la plus complète et la plus sérieuse qui ait paru sur l'acétylène. L'auteur commence par un exposé historique extrêmement captivant, du nouveau gaz et répond à toutes les questions à l'ordre du jour touchant l'explosibilité et la toxicité de l'acétylène. Dans le deuxième chapitre nous passons en revue les fours électriques; chacun d'eux donne lieu à un examen critique des plus intéressants et des plus judicieux. De nombreuses figures très bien faites éclairent les explications données et ajoutent encore à l'intérêt de la lecture. La conduite des fours, la fabrication du carbure de calcium et la préparation de l'acétylène sont traitées avec tous les détails techniques qu'elles comportent. Nous ne pouvons que signaler la description des gazogènes et des lampes. Les nombreux modèles imaginés et brevetés sont ramenés à un certain nombre de types principaux. Après cet exposé logique des différents organes indispensables pour l'emploi de l'acétylène, l'auteur examine la liquéfaction et la compression de ce gaz ainsi que le prix de revient de sa fabrication. L'étude commerciale de ce nouveau produit est remarquablement faite et les critiques exposées au sujet des projets intéressants de MM. Wilson et Raoul Pictet seront consultées avec fruit par tous ceux qui s'occupent de cette question.

La flamme de l'acétylène, ses applications et sa comparaison avec celle du gaz, nous ont paru la partie la plus attachante de cet ouvrage, et nous en recommandons la lecture à tous. Il y a là un avenir entrevu, qui laisse une impression sérieuse d'applications nouvelles de première importance.

Enfin un chapitre de manipulations pratiques couronne cet ouvrage. Tel est, brièvement résumé, le livre fort bien écrit et élégamment imprimé et illustré que nous recommandons à nos lecteurs pour la conscience dans le choix des renseignements donnés que l'auteur a dressés par une série de chiffres et d'expériences personnelles.

GEORGE-F. JAUBERT.

II. — SOMMAIRES

Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris.

8 *février* 1897. — BERTHELOT et G. ANDRÉ : Nouvelles recherches sur le dosage de l'acide pyrophosphorique. — BERTHELOT et G. ANDRÉ : Faits pour servir à l'histoire de l'acide métaphosphorique. — DEHÉRAIN (P.-P.) : La réduction des nitrates dans la terre arable. — LEDUC (A.) : Sur le principe d'Avogadro-Ampère, considéré comme loi limite. — JARRY (R.) : Sur les chlorures d'argent ammoniacaux. — PINERUA (E.) : Sur quelques réactions colorées. — DELÉPINE (Marcel) : Sur une nouvelle méthode de préparation des amines primaires. — MAGITOT : De l'assainissement de l'industrie des allumettes. — GAUTIER (Henri) : Sur le dosage du bitartrate de potasse dans les vins. — DUPONT et GUERLAIN : Sur l'essence de basilic indigène. — REGNARD (P.) et Th. SCHLŒSING fils : L'argon et l'azote dans le sang. — TERMIER (P.) : Sur le granite du Pelvoux. — BERTHELOT : L'âge du cuivre en Chaldée. — MUNTZ (A.) : Étude sur la vinification dans les régions méridionales. — FOURNIER (J.) : Sur un récipient de sûreté, destiné à contenir des gaz liquéfiés. — PÉLABON (H.) : Sur les faux équilibres de l'hydrogène sélénié. — SABATIER (Paul) : Action de l'oxyde cuivreux sur les solutions d'azotate d'argent. — THOMAS (V.) : Action des oxydes d'azote sur le chlorure et le bromure ferreux. — RIVALS (Paul) : Sur quelques dérivés de l'aldéhyde salicylique. — GÉRARD (E.) : Sur une lipase végétale extraite du *Penicilium glaucum*. — BESSON (A.) : Sur le chlorure de pyrosulfuryle. — MOUREU (Ch.) et CHAUVET (A.) : Anéthol et homologues de l'anéthol. — CAZENEUNE (P.) : Sur le ferment soluble oxydant de la casse des vins. — AGUIAR (Alb. D') et SILVA (W. DA) : Sur la recherche des colorants de la houille dans les vins blancs et la différence de ces colorants avec les couleurs du caramel. — BOHR (Christian) : Absorption de l'azote et de l'hydrogène par le sang. — LACROIX (A.) : Sur le minéral cristallisé formé dans un cercueil de plomb aux dépens du cadavre. — THIERRY (Maurice DE) : Dosage de l'ozone atmosphérique au Mont-Blanc. — TANRET : Action de l'acide nitrique étendu sur les nitrates en présence de l'éther. — DAVID : Transformation industrielle de l'acide oléique en stéarolactone et acide monoxystéarique. — BLANC (G.) : Action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique. — KUHN (W.) : Sur un nouveau procédé de stérilisation par la chaleur sous pression. — SERRANT (Em.) : Sur un procédé de dosage ou d'extraction de l'or d'un minerai aurifère.

Journal de la Société physico-chimique russe.

N° 4. I. — SPERANSKY (A.) : Sur le rhodanure de chrome. — ZELINSKY (N.) et TCHERNOSVITOFF (N.) : Sur les acides diméthyltricarballyliques sétéroisomères. — TCHERNIK (G.) : Sur un minéral céritique du district de Batoum. — BARILOVITCH (A.) : Synthèse et propriétés de l'acide diméthyloxypelagornique. — RABINOVITCH (J.) : Analyse de l'eau du lac salé de Golopristan. — PETRENKO-KRITCHENKO (P.) et STANICHEVSKY (J.) : Sur la condensation des aldéhydes et des éthers acétondicarboniques. — TANATAR (S.) : Sur l'acide hypoazotique libre. — TANATAR (S.) : Sur la formation de la soude naturelle. — ANTIPOFF (J.) : Sur les pyrites contenant du thallium. — Procès-verbal de la séance du 4/16 avril 1896 : WAGNER (E.), ERTCHIKOVSKY (G.) et GINSBERG (A.) : Sur la structure des terpènes. — WORMS (W.) : Sur les méthodes de l'acidimétrie. — WOROBIEFF (N.) : Sur les hydrates de sulfate de

cadmium et de chlorate de cadmium. — Lubarsky (E.) : Sur le hydrate de l'aluminium chloraté, contenant neuf molécules d'eau. — Lubarsky (E.) : Sur les hydrates des sels halogéniques du zinc. — Lubarsky (E.) : Sur les hydrates des bromure et iodure de calcium, contenant six molécules d'eau. — Tanatar (S.) : Sur la décomposition de l'hydroxylamine fumarique. — Giliaroff (A.) : Sur la synthèse de l'acide triméthyléthylénélactique. — Ginsberg (A.) : Sur un appareil perfectionné pour la distillation sous pression diminuée. — II. Petrouchevsky : Note sur la dispersion de lumière. — Leiberg : Recherches expérimentales sur l'amortissement des résonateurs acoustiques. — Procès-verbal de la séance de la section de physique du 12/24 mars. — Procès-verbal de la séance de la section de physique du 21 mai/2 juin. — N° 5. Procès-verbal de la séance du 2/14 mai 1896 : Solonina (W.) : Sur les hexa-, hepta- et octodiamines. — Gandourin (W.) : Sur la benzanilide. — Saleski (S.) : Etat de l'acide carbonique dans quelques sources minérales. — Saleski (S.) : Sur la source de Narzan. — Iocitsch (J.) : Action de la potasse alcoolique et du sodium sur le méthylallène. — Iocitsch (J.) : Action de la potasse sur un mélange de l'aldéhyde benzoïque et du chloroforme. — Ouschakoff (P.) : Action de la potasse sur le chloralacétone. — Tistchenko (W.) : Action de l'amalgame d'aluminium sur les alcools. — Charitschkoff (C.) : Dosage de la paraffine dans le naphte. — Zelinsky (N.) et Krapivin (S.) : Sur l'état électrolytique des sels dans l'alcool méthylique.— Gadsiatzki (W.) : A propos du mémoire de MM. E. et B. Klimenko, sur l'action de l'acide sous-chloreux sur les chlorures de cobalt et de manganèse. — Reformatsky (S.) : Réponse à M. Gorboff. — Efrussi (M.) et Reformatsky (S.) : Synthèse de l'acide triméthyléthylénélactique. — Daine (G.) : Sur la méthode de préparation des β-oxyacides de S. Reformatsky.— Schischkofsky (B.) : Sur les constantes d'affinité des acides organiques. — Kijner (N.) : Sur l'oxydation de la menthylhydrasine gauche. — Kijner (N.) : Action de l'oxyde d'argent sur le bromoctylamine. — Kijner (N.) : Sur le dioctylamine. — Kijner (N.) : Action de l'hydroxylamine sur les bromoamines. — Stchoukareff (A.) : Répartition d'une substance entre deux dissolvants. — Pavloff (W.) : Sur la détermination du titre de permanganate de potasse. — Flavitzky (F.) : Action de l'acide acétique cristallisé et de la glace. — Flavitzky (F.) et Lubarsky (E.) : Sur la composition des cryohydrates des chlorures métalliques. — Flavitzky (F.) : Sur la nature des cryohydrates. — Bogorodsky (A.) : Action des hydrates de chlorure de lithium avec la neige. — Panormoff (A.) : Sur la composition du blanc d'œuf.— Klimenko (E. et B.) : Sur l'action de l'acide sous-chloreux sur l'iodure de potassium. — Mélikoff (P.) et Krzizanovski (W.) : Analyse du météorite de Miguei.— Mélikoff (P.) : Les volcans de boue d'Achtal. — Mélikoff (P.) : Formation de la soude dans la nature. — Tschagowetz (W.) : Adaptation de la théorie d'Arrhenius à l'électrophysiologie. — Ginsberg (A.) : Sur le sobrerol. — Slavinski (K.) : Sur le pinol.

Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux.

Février 1897. — Intérêts professionnels : Sur un projet de réorganisation des études pharmaceutiques. — Loubiou (A.) : Sur le dosage des matières réductrices (sucres) des vins. — Loubiou (A.) : Nouveau mode de recherche de l'indican urinaire. — Rupeau (A.) : Recherche directe de l'acide picrique dans la bière et dans l'urine. — Suret (A.) : Sur un générateur d'acétylène à distributeur automatique de carbure de calcium. — Variétés. — Procès-verbal de la séance du 14 janvier 1897. — Chronique. — *Mars* 1897. — Blarez (Ch.) : Des falsifications des valeurs de Bourse et des moyens de les reconnaître. — Blarez (Ch.) : Note sur l'analyse d'une huile vendue comme « huile d'olive industrielle » et sur un moyen commode de reconnaître et de doser les huiles minérales qui y sont ajoutées. — Denigès (G.) : Recherches sur l'urobiline. — Barthe (L.) : Analyse d'un calcul creux du rein et de son contenu. — Carles (P.) : Dosage de

l'arsenic dans les pyrites. — Dupouy (R.) : Réactifs permettant de différencier le lait cru du lait cuit. — Variétés. — Procès-verbal de la séance du 6 février 1897. — Bibliographie. — Chronique : Distinction honorifique. — Actes de la Faculté.

Bulletin de la Société française de Photographie.

N° 5. — 1er *mars* 1897. — Mémoires et communications — Vidal : Du rôle des écrans colorés dans le chromographe et le chromoscope. — Gravier : Appareil détective le *Quad* de MM. Haufert. — Gravier : Tête de pied mécanique, dit le *Sphéroïde*, de M. Chorretier. — Blanc : Méthode opératoire du procédé à l'albumine pure. — Bibliographie. — Notre illustration. — Brevets. — Errata. — Annexe : Loehr (Max) : Supplément à la méthode d'essai d'objectifs photographiques de Steinheil (C.-A.) fils. — N° 6. — 15 *mars* 1897. — Procès-verbal de la séance du 5 mars 1897. — Correspondance, Expositions. — Congrès de l'Association littéraire et artistique. — Bureau et Commission permanente de l'Association nationale des Sociétés photographiques de France. — Hommages. — Médaille de Salverte, Rapport. — Remises de médailles. — Renouvellement du tiers du Comité d'administration. — Cheneau : Papier Velox. — Faller : Support-pupitre. — Colson : Réduction du temps de pose à la chambre noire. — Braun fils : Phototypogravure à grain. — Observations de M. Vidal. — Balagny : Présentation de clichés sur papier pelliculaire. — Martin : Échantillons de papiers. — Mémoires et Communications : Balagny : Nouveau papier pelliculaire. Influence de l'alcool sur la dessiccation. — Faller : Support-pupitre pour châssis-presses. — Braun fils : Nouveau procédé de phototypogravure à grain. — Variétés : Faits divers. — Chronique. — Bibliographie. — Brevets.

Elektrochemische Zeitschrift (Berlin).

Février 1897. — Gross (Theodor) : Sur le travail des courants. — Orrin Dunlop (E.) : Les installations électriques aux chutes du Niagara. — Hofmann (Carl) : Les installations électriques et de sulfite à Hallein.— Weyer (H.) : L'électrochimie en 1896.

Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig), vol. XXI.

2e partie, 1896. — Natanson : Sur des exemples de lois non convertibles. — Von Lang : Sur le rapport de symétrie des cristaux. — Werner et Miolati : Contribution à la constitution des composés inorganiques. — Beckmann : Contribution à la détermination des grandeurs moléculaires. — Euler : Sur la dépendance du degré de dissociation de quelques acides et sur leur chaleur de dissociation.— Hedin : Remarques au mémoire de Koppe : Sur une nouvelle méthode de détermination des concentrations isosmotiques. — Schiff et Monsacchi : Sur la dilatation des solutions chez les sels ammoniacaux et l'hyposulfite de sodium. — Hulett : Sur la purification de l'eau par distillation. —Wegscheider : Sur la formation de l'éther des acides aromatiques. — 3e partie, 1896. — Auwers et Orton : Recherches cryoscopiques. — Bodlander (G.) : Sur l'abaissement anormal du point de congélation. — Ekenstein (Alberda von), Jorissen et Reicher : Changement de la rotation dans le passage des lactones aux acides correspondants. — Bruhl : Essai spectro-stéréochimique. — Paul et Kronig : Sur l'action des bactéries dans les réactifs chimiques. — Perkin (H.) : Sur la rotation magnétique des combinaisons aromatiques. — Rayman et Julc : Hydratation catalytique par les métaux. — Hemptinne (Von) : Le rôle des rayons de Rœntgen en chimie. — Bakker (G.) : Sur l'énergie potentielle et le viriel des forces moléculaires. — Id. : Sur la théorie de l'état des accords.

The Chemical News (Londres).

22 *janvier* 1897. — HERBERT (A.), SCHAFFER et SMITH : Hexabromure de tungstène. — MOREHEAD et CHALMOT (G. de) : La fabrication du carbure de calcium. — PENNINGTON : Dérivés du columbium et du tantale. — HARDIN : Détermination des masses atomiques de l'argent, du mercure et du cadmium. — Exposition internationale à Bruxelles en 1897. — CROOKES (Williom) et DEWAR : La fourniture de l'eau à Londres. — 29 *janvier*. — KARL SEUBERT : L'unité des poids atomiques. — FRENCH : Note sur la détermination de l'équivalent du sodium. — BOKORNY : La toxicologie de l'acide picrique et de ses sels. — MUTHMANN et MAWROW : Détermination du bismuth. — MIXER et DUBOIS : Méthode de Sarnstrom pour déterminer le manganèse dans les minerais. — BIRD MOYER : Séparation des métaux au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux. — HARDIN : *Id.* (*suite*). — OTIS HANDY : Analyse de l'aluminium. — 5 *février* 1897. — PINERNA (E.) : Sur quelques réactions colorées produites par les acides organiques, principalement les acides tartrique, citrique et malique. — HARDIN (W.-L.) : Détermination des masses atomiques de l'argent, du mercure et du cadmium, par la méthode électrolytique. — BIRD MOYER : Séparation des métaux au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux. — DUDLEY (William-M) : Hydrate nickelo-nickelique $Ni^2O^42H^2O$). — OTTIS HANDY (James) : Analyse de l'aluminium. — 12 *février*. — FOLKARD (Ch.W.) : Note sur la limite de l'exactitude qu'on peut atteindre en calorimétrie. — BEADLE (Clayton) : Efficacité de la solution blanchissante de Hermite.—ID. : Viscose et viscoïde.—CIARKE (F.-W.) : Troisième rapport annuel du Comité sur les poids atomiques. — BIRD MOYER (J.) : *Id.* (*suite*). — HARDIN (W.-L.) : *Id.* (*suite*). — OTIS HANDY (James) : *Id.* (*suite*). — GOMBERG (M.) : Sur l'action du réactif de Wagner sur la caféine et nouvelle méthode pour l'estimation de celle-ci. — ROSS (B.-B.) : Quelques méthodes analytiques comprenant l'emploi de l'eau oxygénée.

Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin).

N° 18. *Janvier* 1867. — HASENCLEVER (R.) : Le développement de la fabrication de la fabrication de la soude. — NENCKI : Sur les relations biologiques de la substance colorée du sang et de celle des feuilles. — LUCAS (A.) : Sur le mésitylène de l'acétone. — F. MENDE : La division de l'acide pipécolinique en ses deux composés optiques. — DARMSTÆDTER et LIFSCHUTZ : Contribution à la connaissance de la composition du suint. — SZARVASY : Sur une détermination volumétrique de l'arsenic. — BRUHL (J.-W.) : Essai spectrostéréochimique. — MARCKWALD et BOTT (A.) : Sur le 1-benzoyl-4-phénylthiosemicarbazine. — ID. et SEDLACZEK : Sur quelques dérivés de la méthylhydrazine. FISCHER (E.) et BEENSCH (L.) : Sur les deux méthylmannosides optiquement isomères. — CLAISEN (L.) : Sur deux préparations remarquables. — SCHMIDT (R.-E.) et GATTERMANN (L.) : Sur le dérivé hydroxylanimique de l'anthraquinone. — GATTERMANN et SCHULTZE : Sur la thiobenzophénone. — WITT (O.-N.) et DELICHEN (J.) : Sur le naphtacétol. — WALLAGH (O.) : Sur les produits de condensation des acétones cycliques et les synthèses dans le groupe du terpène. — KEHRMANN (F.) et SCHAPOSCHNIKOFF : Sur les composés d'azonium de l'aposafranine, rosinduline et leurs isomères. — GARELLI (F.) : Essai cryoscopique pour la solution de la question sur la constitution des bases de la tropanine et de la granotanine. — CIMICIAN (G.) et SILBER : Connaissance de l'acide tropinique. — EIBNER (A.) : Sur la constitution des nitroso dérivés des deux éthylidénanilines secondaires. — FRIEDHEIM : Sur la détermination quantitative du molybdène et du vanadium. — THOMS (H.) : Sur l'onocérine. — MYLIUS, FORSTER et SCHOENE : Sur le carbure de l'acier. — AHRENS : Sur les bases des éthers. — HABER et WEBER (A.) : Sur la combustion du gaz d'éclairage sur les surfaces refroidies. — TIEMANN : Sur le camphre. — ID. et SEMMLER : Sur le pinène. — GATTERMANN (L.) : Sur la réduction électrolytique des corps nitrés aromatiques. — N° 1. 1897. — WINKLER : Sur la

découverte de nouveaux éléments dans le cours des vingt-cinq dernières années. — TIEMANN et SCHMIDT : Sur la préparation artificielle du pulegone avec le citronellal. — ID. : Sur les configurations *d* et *l* dans la série du citronellal. — TRAUBE (J.) : Sur les réfractions des atomes du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et des halogènes. — ID. : Sur la réfraction de l'atome d'azote. — MORSE (H.-N.) : La réduction de l'acide permanganique par le peroxyde de manganèse. — GATTERMANN et SCHULZE : Sur la connaissance des colorants azoïques dérivés des sulfoacides de l'α naphtol et l'α naphtylamine. — WILLGERODT (C.) : Action de l'iodochlorure de phényle sur le mercure diphényle ; préparation du chloroiodure de diphényle et des autres corps. — PAAL et POLLER : Sur l'action du chlorure de l'*o* nitrobenzyle sur l'hydroxylamine. — PAAL et SPRENGER : Sur les bases *p* nitrobenzylées. — HANTZSCH et SCHMIEDEL : Sur les diazosulfonates et les acides diazosulfoniques libres. — HANTZSCH et BORGHAUS : Sur l'action du sulfite de potassium sur le sel de nitrodiazonium. — ID. : Sur le sel de bidiazonium. — STOBBE (Hans) : Sur la condensation de l'éther itaconique γ disubstitué avec les aldéhydes et les acétones. — WALDEN (P.) : Sur la forme cristalline optique des corps actifs. — SALZER (Th.) : Sur l'*o* éthylbenzoate de calcium et ma théorie des cristaux aqueux. — KUSTER (William) : Sur le produit d'oxydation de l'hématoporphyrine et la composition de l'hémine préparée par des méthodes différentes. — BAUMANN et FROMM : Sur l'action du soufre sur les composés organiques saturés ; bisulfure d'acide thiobenzoylthioacétique. — BUCHNER (Edvard) : Fermentation alcoolique sans levure. — BISTRZYCKI et FLATAU : La condensation de l'acide cyanhydrique avec les phénols. — BROMBERG (Otto) : Sur les combinaisons de l'alloxane et de la diméihylalloxane avec les semicarbazides. — LOSANITCH et JOVITCHITCH : Sur la synthèse chimique au moyen de la décharge électrique obscure.

Gazetta chimica Italiana (Rome), vol. XXVII.

Fasc. I, 1897. — RUSPAGGIARI : La mercuriurée et les sels. — PRUSSIA : Composés organo-mercuriques dérivés de la benzylaniline. — CERDILLI : Composés mercuriopipéridiniques. — CARBARINI : Composés organo-mercuriques dérivés de l'α picoline. — GRASSI-CRISTALDI : Sur la décomposition oxycarbonique de l'éther chlorooxalique. — AMPOLA et RIMATORI : L'aniline en cryoscopie. — ID. : La diméthylaniline en cryscopie. — CIAMICIAN et PICCINI : Sur la constitution des bases qui se forment de l'indol par l'action des iodures alcooliques. — CIAMICIAN et BŒRIS : Action des iodures alcooliques sur l'indol et propriétés des bases résultantes. — CARRARA : Sur l'état électrolytique des solutions de sels et de quelques acides dans l'alcool méthylique. — Observation sur la note de MM. Zelinsky et Krapiwin. — SCHIFF (U.) : Sur la constitution de l'acide tannique.

Zeitschrift für analytische Chemie (Wiesbaden), t. XXXV.

Fascicule VI. 1897. — PAUL (J.) : Détermination de l'aldéhyde dans l'alcool. — KIPPENBERGER (C.) : Analyse chimique de la valeur de l'antipyrine. — RIEGLER (E.) : Réaction simple de l'acide azoteux. — GAWALOWSKI (A.) : Les restes d'urane et leur utilisation.

Le Gérant : C. NAUD.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

Tome II. N° 4. Avril 1897.

LES

ACTUALITÉS CHIMIQUES

REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

LA SANTONINE

LES TRAVAUX DE CANNIZZARO ET DE L'ÉCOLE ITALIENNE

CONFÉRENCE FAITE AU LABORATOIRE DE M. FRIEDEL

Le 6 février 1897

Par M. E. BLAISE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

La santonine fut découverte par Kahler et Alms dans les fleurs de l'*Artemisia cina*, plante appartenant à la famille des *synanthérées*.

On la prépare en faisant bouillir le *semen contra* avec un lait de chaux; on filtre et on fait subir au résidu deux traitements semblables. Les liqueurs sont alors réunies, additionnées d'acide chlorhydrique et abandonnées au repos, pendant quelques jours. Le précipité formé est constitué par de la santonine, souillée d'une matière résineuse qu'on élimine par un traitement à l'ammoniaque diluée. On termine la purification par une cristallisation dans l'alcool, en présence d'une petite quantité de noir animal. Les cristaux obtenus sont séchés à l'abri de la lumière.

La santonine répond à la composition centésimale $C^{15}H^{18}O^{3}$; elle se présente en prismes orthorhombiques fusibles à 169-170°. Elle est incolore, mais exposée à la lumière, elle jaunit rapidement. La santonine est lévogyre et son pouvoir rotatoire est de

$\alpha_D = -173°,81$ en solution alcoolique.

$\alpha_D = -171°,37$ en solution chloroformique.

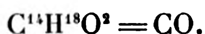
La santonine est presque insoluble dans l'eau froide, mais se dissout avec facilité dans l'alcool et l'éther. Elle fournit avec la potasse alcoolique une coloration rouge qui est utilisée pour la caractériser.

Traitée par l'hydroxylamine ou la phénylhydrazine, la santonine fournit respectivement une oxime et une phénylhydrazone.

L'oxime cristallise en aiguilles fusibles à 216-218°; elle est très peu soluble dans l'eau chaude. Chauffée avec l'acide chlorhydrique au 1/50, elle régénère la santonine. Cette oxime, traitée par le chlorure d'acétyle, fournit un dérivé acétylé qui fond à 201-203° en se décomposant; son pouvoir rotatoire a pour valeur $\alpha_D = -80°,83$.

La phénylhydrazone cristallise en aiguilles et fond à 220 à 221° en se décomposant; elle fournit un chlorhydrate dont le pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = +152°,42$.

La santonine, donnant une oxime et une hydrazone, possède donc une fonction cétonique et peut s'écrire



$$C^{14}H^{18}O^2 = CO.$$

Isomères de la santonine.

On connaît d'assez nombreux isomères de la santonine. Ce sont :

L'isosantonine,
Les métasantonines α et β,
La santonide,
La parasantonide,
La desmotroposantonine,
L'isodesmotroposantonine.

L'isosantonine s'obtient en chauffant la santonine avec 10 parties d'acide sulfurique pendant trois heures, au bain-marie. Elle fond à 137-138°. — $D_{26°} = 1,046$; $\alpha_D = -223°,46$.

Les deux métasantonines se forment lorsqu'on chauffe dans un appareil à reflux l'acide santonique ou la parasantonide avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. Le produit de la réaction, soumis à un entraînement par la vapeur d'eau pour séparer une huile volatile, est neutralisé par le carbonate de sodium et

épuisé à l'éther qui abandonne le mélange des deux isomères. Les cristaux doivent être séparés mécaniquement.

L'isomère α fond à 160°,5 et bout à 238 à 240°. Sa densité est de $D_{20^\circ} = 1,1975$ et son pouvoir rotatoire a pour valeur $\alpha_D = + 118^\circ,76$.

L'isomère β fond à 137-138° et bout au même point que la métasantonine α. Sa densité et son pouvoir rotatoire sont respectivement $\alpha_D = + 118^\circ,76$ et $D_{20^\circ} = 1,1649$.

La métasantonine β se combine à l'hydroxylamine; l'oxime obtenue est presque insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther et peu soluble dans l'alcool. Elle cristallise avec une molécule d'eau qu'elle perd à 110° et fond à 220; en solution alcoolique, son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = - 377^\circ$. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique dilué, l'oxime régénère la métasantonine.

La santonide se forme lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures une solution d'acide santonique dans l'acide acétique et qu'on porte ce résidu à 180°; ce corps fond à 127-127°,5. — $D_{25^\circ} = 1,1967$; $\alpha_D = + 744^\circ,65$. La santonine réagit sur l'hydroxylamine; mais le composé formé, très peu abondant, ne présente pas les réactions des oximes.

En opérant comme pour la préparation de la santonide, mais en portant le résidu à 260°, on obtient la parasantonide. Celle-ci se présente en cristaux fusibles à 110°, très peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'anhydride acétique et très solubles dans le chloroforme. Le pouvoir rotatoire de la parasantonide est de $\alpha_D = + 89^\circ,09$ en solution chloroformique ; il est sensiblement indépendant de la concentration et de la température entre o et 40°. — La parasantonide se comporte vis-à-vis de l'hydroxylamine comme la santonide.

Les relations d'isomérie qui existent entre les corps précédents et la santonine ne sont pas connues ; il n'en est pas de même pour la desmotroposantonine et l'isodesmotroposantonine.

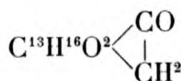
La santonine se dissout à froid dans les acides chlorhydrique et bromhydrique; cette solution, additionnée d'eau, laisse précipiter la santonine inaltérée ; mais si on abandonne la liqueur à elle-même pendant longtemps ou si on la chauffe durant quelques heures à 60°, elle se colore et laisse déposer un nouveau corps, la desmotroposantonine.

Cet isomère de la santonine en diffère profondément; la des-

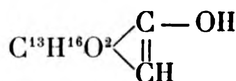
motroposantonine se présente en cristaux fusibles à 260° ; elle est beaucoup moins soluble que la santonine dans tous les dissolvants. Ces deux faits pouvaient faire supposer qu'elle constitue un polymère de la santonine, mais il n'en est rien, ainsi que le prouve la détermination cryoscopique.

Tandis que la santonine est lévogyre, la desmotroposantonine est dextrogyre ; $\alpha_D = + 110°,3$ en solution alcoolique.

Tandis que la santonine fournit une oxime et une hydrazone, la desmotroposantonine ne réagit plus avec l'hydroxylamine ni la phénylhydrazine ; la fonction cétonique s'est donc transformée. D'autre part, traitée par l'éthylate de sodium et les iodures alcooliques, la desmotroposantonine fournit des dérivés alcoylés correspondants ; le dérivé méthylé se présente en prismes aciculaires fusibles à 152 à 153° ; $\alpha_D = + 91°,9$; le dérivé éthylé fond à 168°, $\alpha_D = + 114°$ et le dérivé benzylé, fusible à 182°, a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 102°,6$. On obtient de même un dérivé acétylé. Il résulte de ces faits que la fonction cétonique de la santonine s'est transformée en fonction oxhydryle et les réactions de cet oxhydryle montrent qu'il est de nature phénolique ; ceci exige que l'atome de carbone voisin du carbonyle soit hydrogéné et l'on peut représenter la desmotroposantonine par la formule suivante :

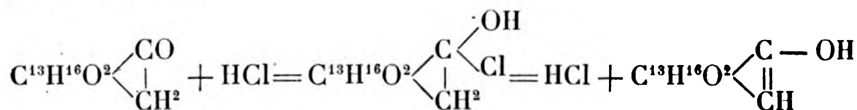


Santonine.



Desmotroposantonine.

Cette migration de l'atome d'hydrogène s'explique très simplement par fixation d'hydracide sur le groupement cétonique, puis élimination de l'halogène avec un atome d'hydrogène du carbone voisin.



Cette manière de voir est appuyée par ce fait que la solution chlorhydrique de santonine possède un pouvoir rotatoire deux fois plus considérable que celui de la santonine en solution alcoolique, et que le pouvoir rotatoire de la santonine augmente à

mesure que décroît le titre alcoolique de ses solutions; or, on voit que la fixation d'eau ou d'hydracide sur le carbonyle introduit dans la molécule un nouvel atome de carbone asymétrique.

D'ailleurs, cette transformation du groupement cétonique en fonction oxhydryle phénolique est bien connue; c'est ainsi que le carvol se transforme en carvacrol, que la phloroglucine se conduit dans certaines circonstances comme une tricétone, etc.

Lorsqu'on chauffe la desmotroposantonine avec l'hydrate de potasse à 200°, elle se transforme en isodesmotroposantonine; cette isomérisation s'effectue encore partiellement au voisinage de 100°, sous l'influence de l'éthylate de sodium. — L'isodesmotroposantonine fond à 187-188°; son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = + 128°,8$ en solution dans l'alcool absolu.

Comme la desmotroposantonine, elle renferme un oxhydryle dans sa molécule et les relations d'isomérie entre ces deux corps sont inconnues. Lorsqu'on prépare ses dérivés alcoylés, l'isodesmotroposantonine se transforme partiellement en son isomère, et l'on obtient un mélange des deux dérivés.

La méthylisodesmotroposantonine fond à 111-120°; $\alpha_D = + 118°,2$.

L'éthylisodesmotroposantonine fond à 82°; $\alpha_D = + 129°,45$.

La benzylisodesmotroposantonine fond à 82°; $\alpha_D = + 136°,5$.

L'acétylisodesmotroposantonine cristallise en prismes fusibles à 154°.

Action des éléments halogènes. — Lorsqu'on fait agir l'eau de chlore sur la santonine, il se forme de la monochlorosantonine et, par action du chlorate de potassium sur la solution chlorhydrique de santonine, on obtient un mélange de di- et de trichlorosantonine; cette dernière cristallise en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 213°.

En traitant la santonine en solution acétique par le brome, on obtient l'acétate de dibromure de santonine $C^{15}H^{18}O^3,Br^2C^2H^4O^2$. Celui-ci, par ébullition avec l'aniline et l'alcool, fournit la bromosantonine $C^{15}H^{17}BrO^3$. Ce corps cristallise en lamelles et perd de l'acide bromhydrique à 149-151°.

La métasantonine α, traitée par le brome en solution chloroformique, donne un dérivé monobromé qui fond à 212° et cris-

tallise en aiguilles. On obtient également un corps dibromé qui fond à 184°.

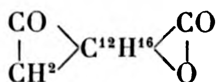
La métasantonine β fournit les deux dérivés correspondants ; le corps monobromé fond à 114°, et le dérivé dibromé à 186°.

L'étude de la santonine peut se diviser en deux parties dont la première comprend les réactions d'hydratation, et la seconde les réactions de réduction.

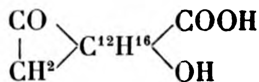
Réactions d'hydratation. — La santonine est insoluble à froid dans les alcalis ; mais, à l'ébullition, elle s'y dissout avec fixation d'une molécule d'eau, en fournissant les sels de l'acide santoninique, acide monobasique qui répond à la formule $C^{15}H^{20}O^{4}$.

Cet acide cristallise en tables rhombiques ; il est peu soluble dans l'eau et l'éther, assez soluble dans le chloroforme et très soluble dans l'alcool ; c'est un acide fort qui fournit des sels bien cristallisés ; son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = -26°,46$ en solution dans l'alcool à 80°. Lorsqu'on chauffe cet acide à 120°, il perd une molécule d'eau en régénérant la santonine ; la même transformation s'effectue sous l'influence de l'acide sulfurique.

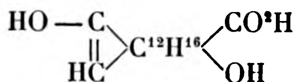
Ces propriétés sont celles d'une olide et la formule de la santonine peut s'écrire :



Par hydratation, on obtient l'oxyacide correspondant, l'acide santoninique.



La desmotroposantonine et l'isodesmotroposantonine fournissent de même avec les alcalis les acides santoniniques correspondants :



Mais ceux-ci sont extrêmement instables, et, aussitôt mis en liberté, régénèrent les santonines correspondantes. Il en est de même pour les dérivés alcoylés de la desmotropo- et de l'isodesmotroposantonine.

Si l'on fait bouillir la santonine pendant plusieurs heures avec de l'eau de baryte saturée à chaud, on obtient l'acide santonique, isomère de l'acide santoninique, $C^{15}H^{20}O^{4}$. Ce corps cristallise en prismes orthorhombiques fusibles à 161-163°. Il est lévogyre, $\alpha_D = -70°,31$ en solution chloroformique. Il est peu soluble dans l'eau froide et le sulfure de carbone, mais facilement soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Tandis que l'acide santoninique, par déshydratation, régénère avec la plus grande facilité la santonine, on ne peut pas repasser de l'acide santonique à la santonine ; en effet, sous l'influence de divers agents, on aboutit non à la santonine, mais à ses isomères : α et β métasantonines, santonide et parasantonide.

L'acide santonique est monobasique et donne facilement des éthers :

Le santonate de méthyle se présente en cristaux rhombiques fusibles à 86-86°,5 ; $\alpha_D = -52°,53$. L'éther éthylique correspondant fond à 88-89° et son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = -45°,35$.

L'acide santonique, chauffé avec l'anhydride acétique, fournit un dérivé monoacétylé fusible à 197-198° et qui, traité par les alcalis, donne l'acide générateur. Si l'on opère avec un excès d'anhydride et en présence d'acétate alcalin, on obtient un dérivé diacétylé fusible à 207° et qui, saponifié, fournit de l'acide métasantonique.

Ces dérivés acétylés ne se combinent pas à l'hydroxylamine, mais le santonate d'éthyle fournit une hydrazone cristallisant en tables fusibles à 115-116°. De même, l'acide santonique donne une oxime fusible à 186-187°, assez soluble dans l'alcool et l'éther et de pouvoir rotatoire $\alpha_D = -64°,9$ en solution dans l'alcool absolu. L'acide oxime fournit un éther éthylique cristallisant en tables fusibles à 126° et de pouvoir rotatoire $\alpha_D = +36°5$.

Le trichlorure de phosphore fournit un chlorure d'acide fusible à 170-171° ; mais si l'on emploie le perchlorure de phosphore, on obtient le composé $(C^{15}H^{18}O^{3}Cl)^{3}PO$ cristallisant en aiguilles fusibles à 198.

Le brome et l'iode fournissent respectivement les composés :

$C^{15}H^{19}O^{3}Br$, fusible à 145°,5. $D = 1,4646$; $\alpha_D = -100°,53$
et $C^{15}H^{19}O^{3}I$, fusible à 136°. $D = 1,3282$; $\alpha_D = -99°,21$.

L'acide métasantonique s'obtient le plus facilement en chauffant l'acide santonique seul ou en présence d'acide acétique à 300° pendant sept à huit heures. Il forme des cristaux tricliniques fusibles à 161-167° avec décomposition. Il est lévoygre ; son chlorure $C^{15}H^{19}O^{3}Cl$ fond à 139°.

Son éther éthylique fournit une oxime fusible à 171°, insoluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'alcool à chaud qu'à froid, assez soluble dans l'éther et l'éther acétique. Son pouvoir rotatoire est de $\alpha_{D25^{\circ}} = -175^{\circ}$.

L'anhydride acétique donne avec l'acide métasantonique un dérivé monoacétylé fusible à 202-203°.

Un autre isomère, l'acide isosantonique, s'obtient par dissolution de la santonide dans l'acide chlorhydrique fumant. Il fond à 152° ; $\alpha_{D25^{\circ}} = -73^{\circ},92$. Chauffé avec l'anhydride acétique, il ne fournit pas de dérivé acétylé, mais perd H^2O en régénérant la santonide.

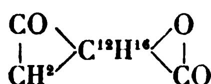
Enfin, la parasantonide fournit par dissolution dans l'acide chlorhydrique l'acide parasantonique fusible à 170°, $\alpha_D = -98^{\circ},5$, et qui se comporte comme l'acide isosantonique. Les relations d'isomérie qui existent entre les acides santoniques et santoniniques ne sont pas encore déterminées.

Lorsqu'on expose aux rayons solaires une solution de santonine dans l'acide acétique étendu, il y a fixation de deux molécules d'eau et formation d'acide photosantonique $C^{15}H^{22}O^{5}$. Ce corps est instable ; chauffé à 100°, il perd une molécule d'eau et donne l'acide photosantonique anhydre $C^{15}H^{20}O^{4}$ fusible à 154-155°. Ce corps est un acide monobasique, tandis que l'acide photosantonique hydraté est bibasique ; il existe entre eux la même relation qu'entre l'acide santoninique et la santonine ; le second possède une fonction olidique, ouverte par hydratation dans le premier.

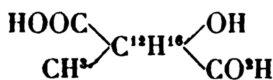
L'acide photosantonique, traité par l'acide chlorhydrique, se transforme en un acide bibasique, l'acide déhydrophotosantonique, et, comme nous le verrons par la suite, il existe entre ces deux corps les mêmes relations qu'entre l'hyposantonine et l'acide dihydrosantinique.

Ces faits peuvent être mis en évidence de la manière suivante : la santonine additionnant deux molécules d'eau avec production d'un acide bibasique, une de ces deux molécules a dû se fixer

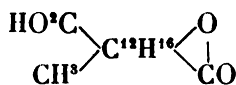
nécessairement sur la fonction cétonique, l'autre ayant ouvert la chaîne lactonique; les acides photosantoniques, anhydre et hydraté, auront donc pour formules



Santonine.



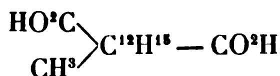
Acide hydraté.



Acide anhydre.

On sait qu'inversement certains éthers d'acides bibasiques, tels que le pimélate d'éthyle, se condensent sous l'influence du sodium par perte d'une molécule d'alcool; le pimélate d'éthyle fournit ainsi l'acide cyclohexanone 2 méthyloïque 1.

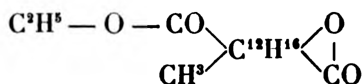
L'acide hydraté, perdant sous l'influence de l'acide chlorhydrique une molécule d'eau aux dépens de l'oxhydryle et d'un atome d'hydrogène donne l'acide déhydrophotosantonique.



Lorsqu'on sature d'acide chlorhydrique une solution alcoolique d'acide photosantonique, on obtient les deux diéthers déhydrophotosantoniques auxquels correspondent deux acides déhydrophotosantoniques : l'un actif $\alpha_D = +48°,31$, fusible à 138,5-139°, cristallisant en prismes; l'autre inactif, cristallisant en rhomboèdres fusibles à 134,5-135°,5 et qu'on obtient seul par action prolongée de l'acide chlorhydrique. Ils distillent tous deux à 290-300° dans le vide, mais chauffés au-dessus de leur point de fusion, ils se transforment en un troisième isomère, inactif.

Si enfin l'on expose aux rayons solaires une solution de santonine dans l'alcool à 90°, on obtient la photosantonine fusible à 68-69°, de pouvoir rotatoire $\alpha_D = +121°,6$ (dans l'alcool à 14°) et l'isophotosantonine qui fond à 154-155° et dont le pouvoir rota-

toire a pour valeur $\alpha_D = + 76°,77$. Ces deux corps sont isomères et représentent l'éther éthylique de l'acide photosantonique anhydre.



Action des réducteurs.

La réduction de la santonine au moyen du chlorure stanneux à froid fournit presque quantativement l'acide dextrosantoneux. Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 179-180° ; son pouvoir rotatoire est de $\alpha_{D_{20°}} = + 74°,6$. Il est peu soluble dans l'eau froide très soluble dans l'alcool absolu et l'éther. Il distille sans décomposition à 200-260° sous une pression de 5 millimètres.

L'acide santoneux répond à la formule



$$C^{15}H^{20}O^{3}$$

Il possède une fonction acide et un oxhydryle de nature phénolique ; en effet, les éthers sels, traités par les iodures alcooliques en liqueur alcaline fournissent des éthers oxydes et le chlorure d'acétyle donne de même un dérivé acétylé ; enfin, les éthers sels donnent des dérivés sodés isolables.

Le dextrosantonite de méthyle fond à 86° ; $\alpha_D = + 84°,9$
— d'éthyle fond à 116-117° ; $\alpha_D = + 71°$
Le benzoyldextrosantonite d'éthyle fond à 75° ; $\alpha_D = + 59°,9$

L'acide méthyldextrosantoneux cristallise en prismes fusibles à 116 à 117° ; son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = + 72°,2$ et l'acide éthylé correspondant, fusible à 115 à 116°, a un pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 74°,9$.

Le dextrosantonite d'éthyle, chauffé à 360-370°, double sa molécule par perte de H^2O et le corps ainsi formé, perdant 2 H^2, donne le didéhydrosantonite d'éthyle. L'acide correspondant à ce dernier cristallise en aiguilles fusibles à 170 à 175°.

Le dextrosantonite d'éthyle, traité par le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone, fournit un dérivé monobromé $C^{17}H^{23}BrO^{3}$ fusible à 86°. Cet éther bromé, saponifié à basse température, fournit l'acide α bromodextrosantoneux, tandis qu'à l'ébullition on obtient un mélange de deux dérivés : α et β.

L'acide α bromodextrosantoneux se sépare facilement, car il est très soluble dans un mélange d'éther et de ligroïne. Les cristaux retiennent avec énergie une petite quantité de solvant ; il fond à 110° ; $\alpha_D = + 60°,7$. L'isomère β, beaucoup moins soluble, fond à 159-160° ; $\alpha_D = + 61°,9$.

Lorsqu'on oxyde l'acide dextrosantoneux par le perchlorure de fer en liqueur acétique, on obtient l'acide dextro-disantoneux, $C^{30}H^{38}O^6$. Ce corps cristallise en petites aiguilles fusibles à 250-250°,5, solubles dans l'alcool et l'acide acétique bouillant, très peu solubles dans le benzène, insolubles dans l'eau ; $\alpha_D = + 85°,9$.

L'acide dextro-disantoneux, d'après son analyse et sa grandeur moléculaire, renferme deux oxhydryles et deux carbonyles ; en saturant d'acide chlorhydrique sa solution alcoolique, on obtient un éther diéthylique cristallisant en prismes fusibles à 183°.

L'acide santonique, réduit lui-même par l'amalgame de sodium, donne l'acide dihydrosantonique $C^{15}H^{22}O^4$ qui se présente en cristaux rhombiques fusibles à 170° avec décomposition.

L'isodesmotroposantonine, réduite par le zinc et l'acide acétique, fournit l'acide lévosantoneux. Cet acide possède toutes les propriétés de l'acide dextrogyre ; il en est de même pour ses dérivés, mais les pouvoirs rotatoires sont égaux et de signe contraire ; ces deux acides sont donc deux isomères optiques. En évaporant une solution alcoolique renfermant parties égales des deux acides, on obtient l'acide racémosantoneux, identique à l'acide isosantoneux que Cannizzaro et Carnelutti avaient obtenu en chauffant l'acide dextrosantoneux avec de l'hydrate de baryte à 360°.

L'acide racémosantoneux fond à 153°.

Le racémosantonite de méthyle fond à 110,5-111°.

Le racémosantonite d'éthyle est triclinique et fond à 125°.

Le benzoylracémosantonite d'éthyle cristallise en aiguilles et fond à 89°.

L'acide méthylracémosantoneux cristallise en prismes fusibles 135-135°,5.

Le racémoéthylsantonite d'éthyle cristallise en aiguilles fondant à 54°.

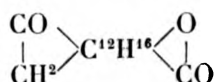
L'acide racémoéthylsantoneux cristallise en longues aiguilles sétacées fondant à 144-145°.

L'acide bromoracémosantoneux fond à 193 à 195°.

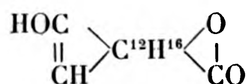
L'acide disantoneux racémique cristallise en mamelons fondant a 243-244°.

Cet acide peut résulter d'une sorte de racémisation interne, le doublement moléculaire s'étant effectué entre une molécule d'acide droit et une molécule d'acide gauche.

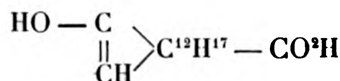
Des faits exposés, il résulte que les acides santoneux renferment dans leur molécule un carboxyle et un oxhydrile phénolique. La santonine étant représentée par la formule



la réduction s'effectuant en liqueur chlorhydrique amènera, comme nous l'avons vu, la transformation du groupe cétonique en fonction oxhydryle



Il y aura alors hydrogénation de la chaîne olidique et on obtiendra l'acide dextrosantoneux



Pour l'isodesmotroposantonine, qui ne renferme pas de fonction cétonique mais un oxhydrile, il y aura simplement réduction de la chaîne olidique et on obtiendra l'acide lévosantoneux.

Enfin, la desmotroposantonine, réduite par le zinc et l'acide acétique, fournit un nouvel isomère : l'acide desmotroposantoneux. Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 175°; il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'éther acétique; presque insoluble dans l'eau, son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = -53°,3$; chimiquement, il se comporte comme ses deux isomères.

Le desmotroposantonite de méthyle cristallise en aiguilles fusibles à 95-96°; $\alpha_D = -41°,8$.

Le desmotroposantonite d'éthyle est huileux.

Le méthyldesmotroposantonite de méthyle est liquide.

L'acide méthyldesmotroposantoneux fond à 107-108°; $\alpha_D = -48°,9$.

L'acide éthyldesmotroposantoneux est triclinique et fond à 127°; $\alpha_D = -47°,2$.

L'acide benzylé fond à 120-121°; $\alpha_D = -39°,3$.

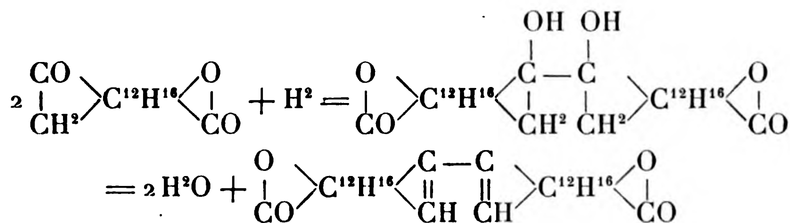
Le bromodesmotroposantonite de méthyle est liquide.

L'acide bromodesmotroposantoneux cristallise en aiguilles fondant à 92°; $\alpha_D = -50°,4$.

L'acide desmotroposantoneux, chauffé à 300°, perd une molécule d'eau aux dépens de deux molécules et fournit aussi un anhydride. Le produit de la réaction est repris par l'éther et ce solvant abandonne l'anhydride sous forme d'une masse résineuse. Celle-ci, traitée par une solution aqueuse d'un carbonate alcalin, s'y dissout lentement et la liqueur, additionnée d'acide chlorhydrique, laisse déposer un acide qui n'est autre que l'acide lévosantoneux.

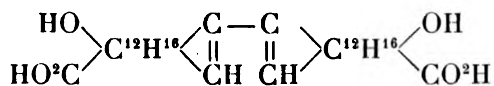
Cette transformation montre que les quatre acides santoneux constituent des isomères stéréochimiques.

La réduction de la santonine au moyen de l'acide acétique et de la poudre de zinc fournit une pinacone; celle-ci, instable, perd deux molécules d'eau et donne la santonone.



Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 223°; son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = +129°,46$.

Traitée par l'eau de baryte, la santonone fournit l'acide santononique.



Cet acide fond à 215-216° et son pouvoir rotatoire est de

$\alpha_D = + 37°,08$. Sous l'influence de la chaleur, il régénère la santonone ; mais l'acide sulfurique le transforme en isosantonone fondant à 280°, moins soluble que son isomère et de pouvoir rotatoire $\alpha_D = - 264°,7$. L'isosantonone donne par hydratation l'acide isosantononique fusible à 167-168° et dont le pouvoir rotatoire a pour valeur $\alpha_D = - 40°,39$.

La santonone, chauffée avec de l'acide acétique à 70 p. 100, se transforme en isosantonone.

Les dérivés de la santonine, et en particulier son oxime et son hydrazone, donnent également des produits de réduction intéressants.

Lorsqu'on réduit la santoninoxine par l'amalgame de sodium, on obtient deux dérivés isomériques répondant à la formule $C^{15}H^{18}O^{2}$. L'un de ces corps, l'hyposantonine, fond à 152-153° et a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 30°,75$; l'autre, l'isohyposantonine, fond à 167,5-168°,5 et son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = - 73°,73$. L'hyposantonine, chauffée à 100° en présence d'acide acétique aqueux, se transforme en son isomère. La présence de l'eau est indispensable pour que cette transformation s'effectue.

Il résulte donc de ces faits, que l'hyposantonine et l'isohyposantonine doivent constituer deux isomères stéréochimiques.

La réduction de la santonine-phénylhydrazone fournit de même l'hyposantonine et un autre corps répondant à la formule $C^{15}H^{24}O^{3}$, fusible à 152-153° et possédant une réaction acide. Si l'on effectue la réduction au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, on obtient également de l'hyposantonine; mais, si l'acide sulfurique est en excès, il se forme de l'isohyposantonine, moins soluble dans le benzène et l'alcool que son isomère.

Enfin, si la réduction est effectuée au moyen du zinc et de l'acide sulfurique en liqueur alcoolique, on obtient la santoninamine $C^{15}H^{21}O^{2}$ Az. Le sulfate de cette base fond à 145-146° ; il est très soluble dans l'eau et son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = - 103°,67'$. Le chlorhydrate fond à 199° ; $\alpha_D = - 136°,83$.

Par diazotation, la santoninamine fournit l'hyposantonine.

L'hyposantonine, chauffée avec les alcalis, s'hydrate et fournit les sels de l'acide hyposantoninique $C^{15}H^{20}O^{3}$. Elle renferme donc encore la chaîne olidique de la santonine. L'acide hypo-

santoninique est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans le benzène et le chloroforme. Son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = -4°,62$. Traité par le chlorure d'acétyle, il perd une molécule d'eau et régénère l'hyposantonine ; mais, chauffé seul ou avec de l'eau, il fournit de l'isohyposantonine.

L'acide isohyposantoninique se forme dans les mêmes conditions que son isomère, mais il est extrêmement instable et régénère par perte d'eau l'isohyposantonine. Son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = +71°,56$.

Comme la santonine, l'hyposantonine fournit un produit de réduction : l'acide hyposantoneux, auquel on arrive également en soumettant l'isohyposantonine à l'action des réducteurs.

La réduction s'effectue au moyen du zinc et de l'acide acétique en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, à la température de 50°.

L'acide hyposantoneux cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 95°,5; il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique. Les solutions dans les alcalis ne sont pas précipitées par l'acide carbonique, ce qui le distingue des acides santinique et hydrosantinique. Son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = +75°,95$.

Son sel de baryum est caractéristique et cristallise en aiguilles.

L'éther méthylique, obtenu par action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent, fond à 43°; son pouvoir rotatoire a pour valeur $\alpha_D = +79°,14$.

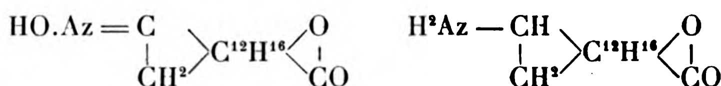
Lorsqu'on traite l'hyposantonine et l'isohyposantonine par l'acide iodhydrique, on obtient deux acides isomères entre eux et avec elles; ce sont : l'acide dihydrosantinique, insoluble dans l'eau, fusible à 120-121°, de pouvoir rotatoire $\alpha_D = +62°,07$ et l'acide dihydro-isosantinique plus soluble dans l'eau, fusible à 96-97° et inactif sur la lumière polarisée.

Par action de ces acides forts, l'acide dihydrosantinique est transformé en son isomère.

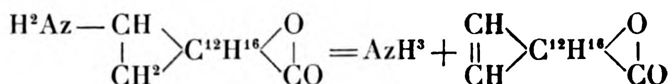
Enfin ces deux acides, traités par l'iode, perdent H^2 et donnent respectivement l'acide santinique insoluble dans l'eau, fusible à 132°,5, de pouvoir rotatoire $\alpha_D = +64°,37$, et l'acide isosantinique, inactif.

Les transformations précédentes s'expliquent facilement par

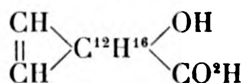
la série des réactions suivantes : la santoninoxime donne par réduction la santoninamine.



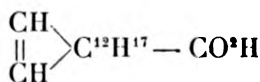
Et celle-ci, par perte d'ammoniaque ou par diazotation, fournit l'hypo- et l'isohyposantonine.



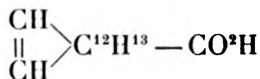
Ces dernières, par hydratation de la fonction olidique, fournissent les acides hypo- et isohyposantoniniques.



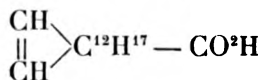
D'autre part, de même que, par réduction de la chaîne olidique, la santonine se transforme en acide santoneux, l'hypo- et l'isohyposantonine se transforment en acides tétrahydrosantinique et isosantinique.



Mais ceux-ci, instables, perdent H^2 et donnent les acides dihydrosantinique et isosantinique qui, perdant d'autre part une nouvelle molécule d'hydrogène sous l'influence de l'iode, se transforment respectivement en acides santinique et isosantinique.



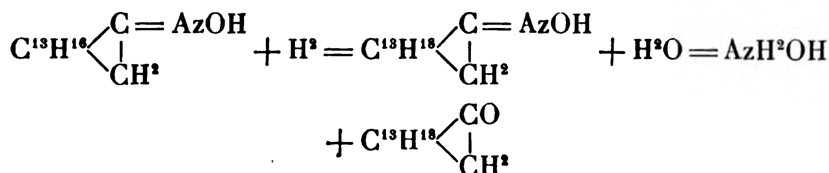
Enfin, d'après la constitution de l'hyposantonine, celle de l'acide hyposantoneux sera la suivante :



La réduction de la métasantoninoxime par l'acide chlorhy-

drique et la poudre de zinc fournit un nouveau corps, $C^{15}H^{20}O^3$, insoluble dans l'eau et les carbonates alcalins, très peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool et l'acide acétique d'où il cristallise en aiguilles brillantes fusibles à 181-182°; $\alpha_D = -102°,6$. Ce corps est l'hydrométasantonine, elle ne réagit plus avec l'anhydride acétique, mais fournit une oxime fusible à 190°; $\alpha_{D\,25°} = -239°$.

Si l'on admet que la réduction ne porte pas sur le groupe oxime, ces réactions peuvent s'exprimer de la manière suivante :



Un deuxième isomère s'obtient en chauffant l'acide hydrosantonique avec de l'anhydride acétique : c'est l'hydrosantonide, qui se présente en cristaux rhombiques fusibles à 155-156°. — On obtient de même l'acétylhydrosantonide fusible à 204-205°,5, et la benzoylhydrosantonide fondant à 156-157° par action des chlorures d'acides correspondants sur l'acide hydrosantonique Ces deux dérivés, chauffés avec l'ammoniaque alcoolique à 120-150° donnent l'hydrosantonamide $C^{15}H^{21}O^3AzH^2$ fusible à 150° avec décomposition.

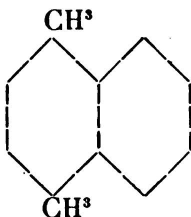
Enfin, l'oxime éther de l'acide santonique donne par réduction une amine cristallisant en tables hexagonales fusibles à 140-141° et de pouvoir rotatoire $\alpha_D = +131°,34$. Par diazotation, l'amidogène est remplacé par un oxhydrile qui s'élimine à l'état d'eau avec un atome d'hydrogène voisin, et l'on obtient l'éther hyposantonique.

Les réactions citées jusqu'ici n'ont mis en évidence que les fonctions chimiques de la santonine ; les suivantes mettent à nu le noyau fondamental d'où elle dérive.

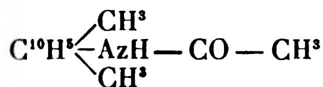
Lorsqu'on chauffe l'acide santoneux avec de l'hydrate de baryte à 360°, on obtient un diméthylnaphtol qui, distillé lui-même sur la poudre de zinc, fournit un diméthylnaphtalène. Ce diméthylnophtol cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 135-136° et bout sans décomposition, dans un courant d'acide carbonique,

à 315-316°. Le diméthylnaphtalène constitue un liquide incolore, plus dense que l'eau, bouillant à 262°,5-263° sous 742 millimètres.

La santonine dérive donc essentiellement d'un noyau naphtalénique. Or, l'oxydation de l'hyposantonine et de l'isohyposantonine, au moyen du permanganate de potassium, fournit un acide, diméthylphtalique, qu'on obtient encore dans l'oxydation directe des acides santononique et isosantononique ; il fond à 96° en donnant un anhydride fusible à 143°,5. Cet acide diméthylphtalique, distillé sur la baryte, donne du paraxylène. Dans l'oxydation des acides santononique et isosantononique, il se produit également du diparaxylyle ; il en résulte donc pour le diméthylnaphtalène la constitution :

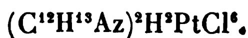


D'autre part, le diméthylnaphtol, chauffé en tube scellé à 270° pendant trois heures avec un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque, d'acétate de sodium fondu et d'acide acétique, se transforme en le dérivé acétamidé de l'amine correspondante :



$$C^{10}H^5\begin{cases} CH^3 \\ AzH - CO - CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$$

Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 219-220°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et l'alcool. Saponifié par la potasse alcoolique à 150-180° en tube scellé, il fournit l'amine correspondante. Celle-ci cristallise en longs prismes fusibles à 75°, distillant sans altération à 333° sous 754 millimètres ; elle est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'éther acétique, et presque insoluble dans l'eau à laquelle elle communique une légère fluorescence. Son sulfate est peu soluble dans l'eau, son chlorhydrate cristallise en aiguilles et son chloroplatinate correspond à la formule

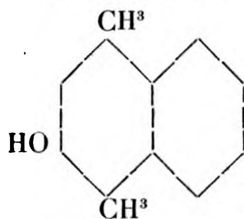


$$(C^{12}H^{13}Az)^2H^2PtCl^6.$$

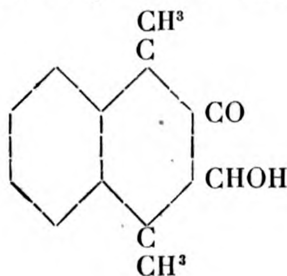
Elle fournit également un dérivé formylé cristallisant en aiguilles fusibles à 175°.

Cette diméthylnaphtylamine, oxydée par le permanganate de potassium en liqueur alcaline et à chaud, fournit, comme produit essentiel, de l'acide orthophtalique. Ce fait montre que l'amidogène et, par suite, l'oxhydryle phénolique correspondant, sont situés dans le noyau auquel sont fixés les deux méthyles ; on sait en effet que dans l'oxydation des naphtylamines, c'est le noyau porteur de la fonction amine qui est détruit et, si l'amidogène n'était pas fixé sur le même noyau que les deux méthyles, on eût obtenu de l'acide diméthylphtalique, identique à celui que fournit l'oxydation de l'hyposantonine.

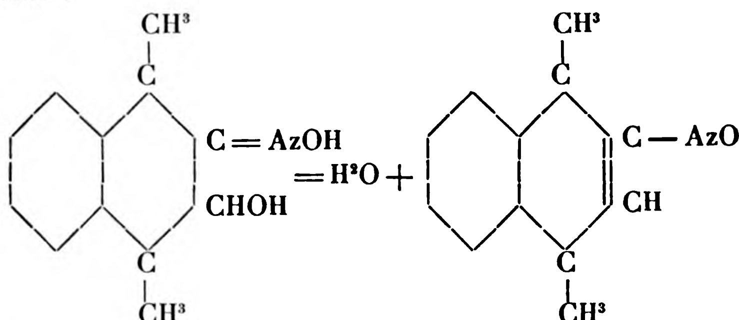
Le diméthylnaphtol obtenu dans la décomposition de la santonine et de l'acide santoneux est donc représenté par le schéma :



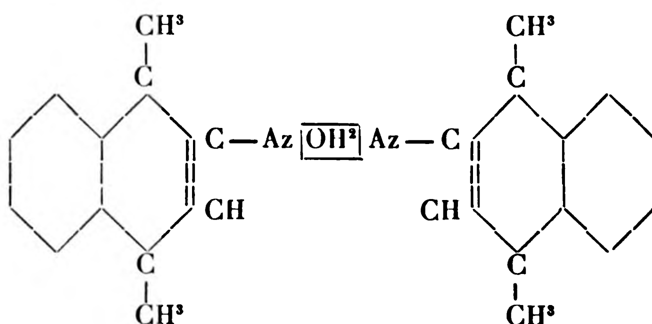
Ce diméthylnaphtol fournit des dérivés intéressants ; oxydé par l'acide chromique, il donne un oxydiméthylnaphtol de formule $C^{12}H^{12}O^{2}$, cristallisant en prismes tricliniques, fusibles à 104-105°, peu soluble dans l'eau bouillante et facilement soluble dans l'éther, la ligroïne, l'alcool, l'éther acétique, le benzène et le chloroforme. Ce corps fournit une phénylhydrazone, cristallisant en longues aiguilles fusibles à 83-84° et une oxime qui cristallise en prismes fusibles à 175° ; il renferme donc une fonction cétonique ; d'autre part, la fonction phénolique a disparu, car il est insoluble dans les alcalis, mais il renferme un oxhydryle alcoolique, car il fournit un éther acétique. L'oxydiméthylnaphtol doit donc être représenté par la formule de constitution :



L'oxime de l'oxydiméthylnaphtol fournit un dérivé acétylé fusible à 112-113°; par dissolution dans l'acide acétique, elle perd une molécule d'eau et se transforme en nitrosodiméthylnaphtol, corps cristallisant en aiguilles vertes, très soluble dans le benzène, l'éther, la ligroïne et l'alcool, presque insoluble dans l'eau, et fusible à 99-100°. Cette transformation s'explique de la manière suivante :



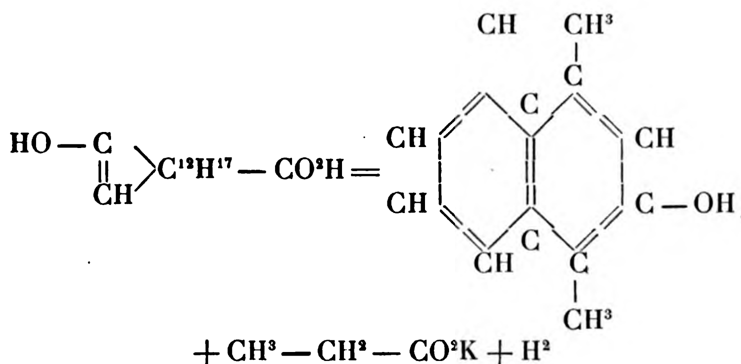
Le nitrosodiméthylnaphtol fournit par réduction, au moyen du zinc et de l'acide acétique, la même diméthylnaphtylamine qu'on obtient à partir du diméthylnaphtol et, par réaction sur cette amine, il donne le diméthylnaphtalène azodiméthylnaphtalène.



Enfin, le nitrosodiméthylnaphtol, traité par la potasse alcoolique, fournit le binitrosodiméthylnaphtalène qui cristallise en aiguilles orangées fusibles à 174-175°.

Mais le noyau réel de la santonine est un noyau tétrahydronaphtalénique ; en effet, en chauffant l'acide santoneux à 360-400° dans un courant d'acide carbonique, on obtient un dérivé dihydrogéné du diméthylnaphtol précédent; d'autre part, les quatre

acides santoneux, chauffés à 300-360° avec de la potasse, se dédoublent quantitativement d'après l'équation :



$$+ CH^3 — CH^2 — CO^2K + H^2$$

en diméthylnaphtol acide propionique et hydrogène; de même, l'acide α bromodextrosantoneux se dédouble en diméthylnaphtol, acide bromhydrique et acide propionique; de même, enfin, l'hyposantonine fournit du diméthylnaphtalène, de l'hydrogène et de l'acide propionique.

Dans l'acide santoneux, le noyau naphtalénique doit donc être tétrahydrogéné dans son cycle, non substitué, car si l'hydrogénation portait sur l'autre cycle, l'oxydation devrait conduire à un dérivé phtalique; or on n'a jamais obtenu de dérivé de l'acide phtalique dans l'oxydation de l'acide santoneux.

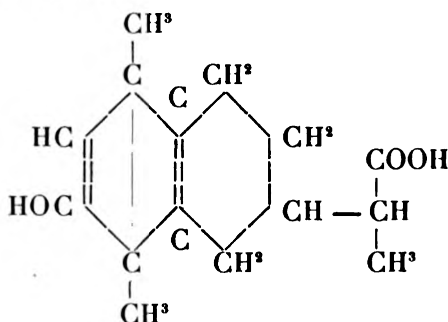
En outre, l'oxhydryle y serait de nature alcoolique alors qu'il possède au contraire les caractères acides de l'oxhydryle phénolique; en un mot, on a affaire à un tétrahydro-dérivé alicyclique.

D'autre part, le diméthyltétrahydronaphtol ainsi formé doit porter un résidu propionique en chaîne latérale et celle-ci doit être fixée sur le cycle hydrogéné; en effet, c'est grâce à cette position qu'il y a élimination d'acide propionique sous l'influence de la potasse et, dans les dérivés qui ne sont que dihydrogénés, cette élimination ne se fait plus, il y a simplement perte d'acide carbonique; c'est ainsi que l'acide santinique, traité par la baryte, fournit de l'acide carbonique et un diméthyléthylnaphtalène. De même, l'acide naphtylacétique donne de l'acide carbonique et un méthylnaphtalène.

De plus, le résidu propionique doit être fixé de telle sorte que son carboxyle se trouve en position 4 par rapport aux positions

ortho voisines de son point d'attache; c'est en effet une condition nécessaire à la formation de la chaîne olidique de la santonine.

Si nous appliquons les remarques précédentes, nous arrivons pour l'acide santoneux à la formule :

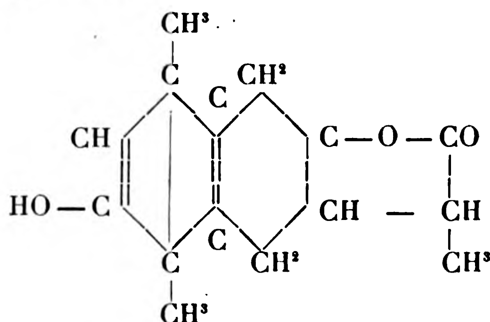


On voit que ce schéma renferme deux carbones asymétriques et prévoit par suite l'existence de quatre isomères stéréochimiques, énantiomorphes deux à deux. Deux de ces acides sont déjà connus et l'étude plus approfondie de l'acide desmotroposantoneux conduira peut-être à la découverte des deux autres.

Néanmoins, cette formule n'est pas encore démontrée d'une manière certaine; en effet, on ne sait pas en quel point du cycle hydrogéné est fixée la chaîne propionique et cette incertitude atteindra tous les dérivés de la santonine, particulièrement ceux qui renferment la chaîne olidique, sa liaison en deux points entraînant la possibilité d'un nombre plus grand encore d'isomères.

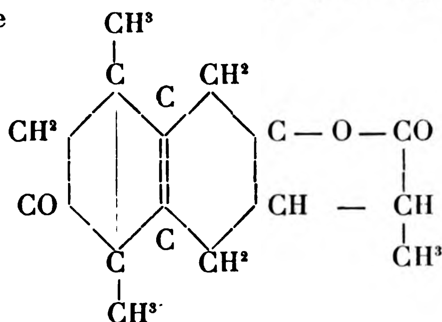
Ce schéma étant adopté pour l'acide santoneux, tous les autres dérivés en découlent normalement.

La desmotroposantonine et l'isodesmotropine seront :

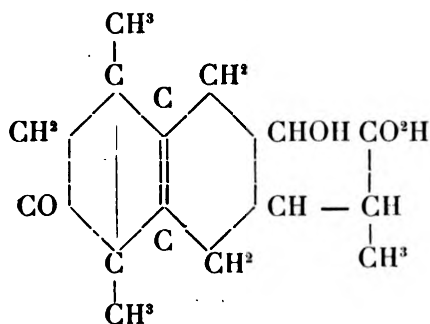


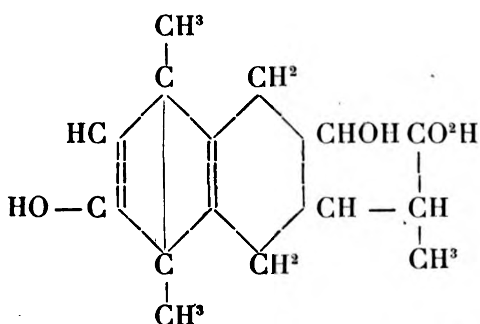
tandis que la santonine elle-même, par suite de la migration

de l'atome d'hydrogène de l'oxhydryle phénolique, aura une formule cétonique

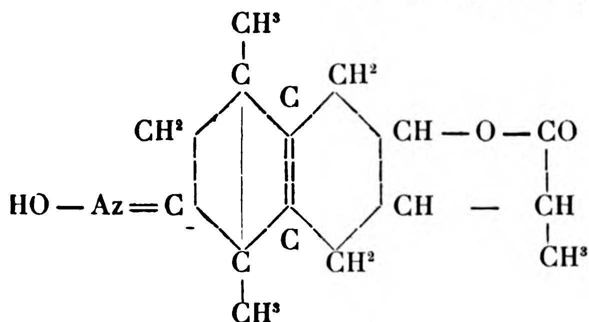


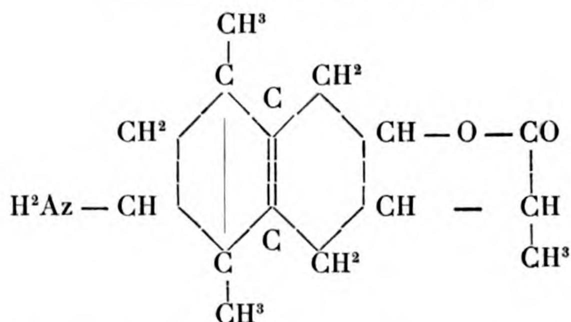
On aura de même pour les acides santoninique et desmotroposantoninique les schémas :



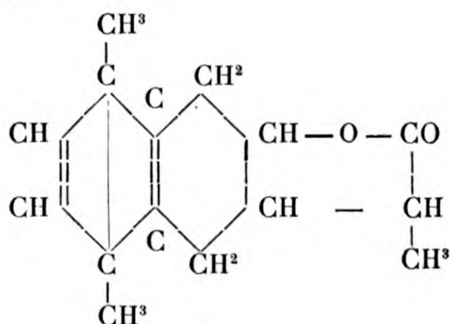


La santonoxime et la santonamine seront exprimées par les formules :

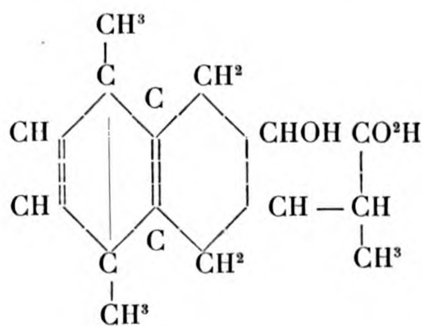


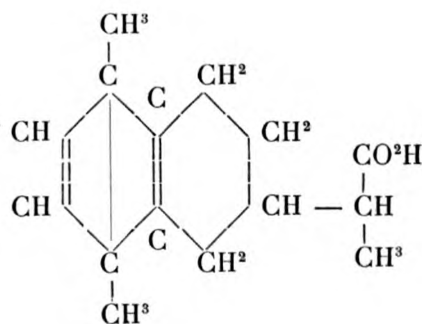


et cette dernière, par perte d'ammoniaque, fournira l'hypo et l'isohyposantonine

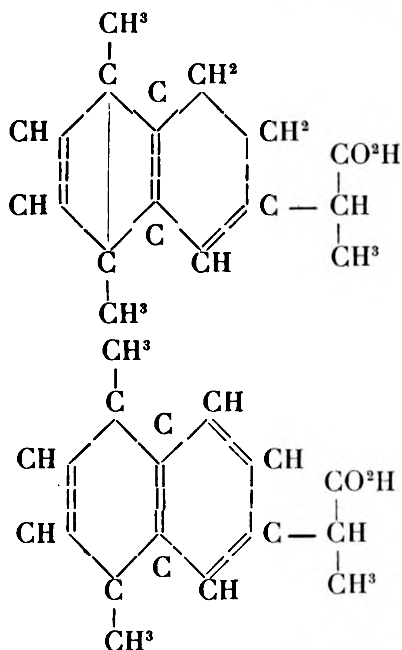


d'où dérivent les acides santoniniques et santoniques correspondants

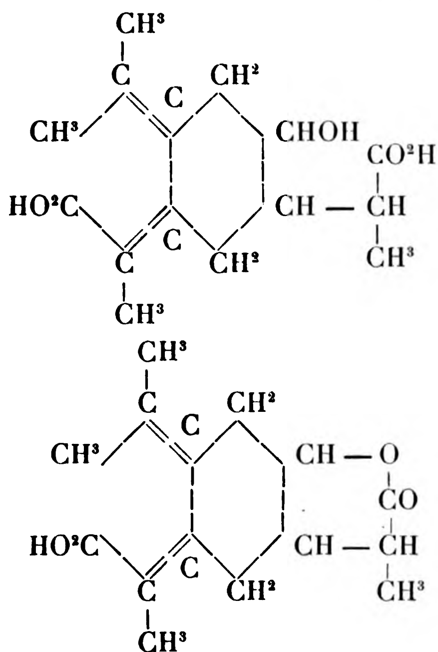




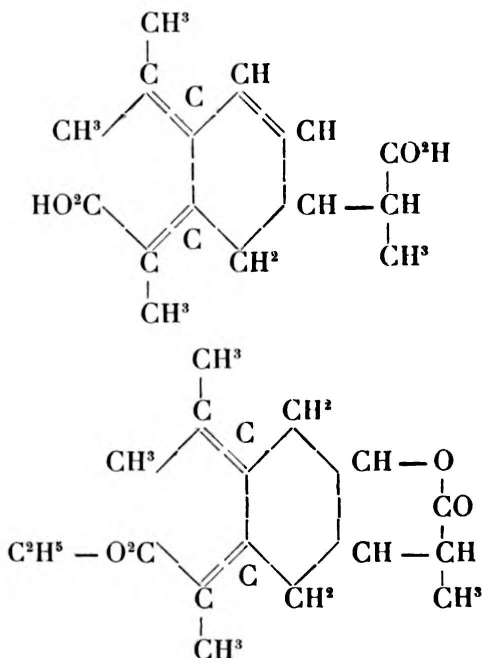
ainsi que les acides dihydrosantiniques et santiniques



Les acides photosantonique et son anhydride seront formulés de la manière suivante :



d'où résultent pour les acides déhydrophotosantoniques et les photosantonines les schémas :



Tel est l'état actuel de nos connaissances sur la constitution de la santonine ; sans doute, de nombreuses isoméries restent encore à expliquer, mais les bases sur lesquelles repose cette constitution sont assez bien établies pour qu'on ne puisse y apporter que des modifications de détail.

Les travaux qui ont conduit à ces résultats remarquables sont l'œuvre presque exclusive de l'école italienne, sous la direction du savant professeur Cannizzaro.

BIBLIOGRAPHIE RELATIVE A LA SANTONINE

Gazetta chimica Italiana.

Cannizzaro, **6**, 341. — Strüver, **8**, 320. — Carnelutti et Nasini, **10**, 518. — Sestini et Danesi, **12**, 82. — Cannizzaro et Carnelutti, **12**, 393. — Nasini, **13**, 120 et 135. — Nasini, **13**, 378. — Cannizzaro, **13**, 385. — Andreocci, **13** (2), 468. — Gucci, **19**, 367. — Grassi Cristaldi, **19**, 382. — Bertoni,

21 (2), 336. — Gucci et Grassi Cristaldi **22** (1), 1. — Bucca, **22** (1), 7. — Francesconi, **22** (1), 181. — Bucca, **22** (2), 14. — Gucci et Grassi Cristaldi, **22** (1), 20. — Grassi Cristaldi, **22** (2), 123. — Cannizzaro et Carnelutti, **22**, 140. — Francesconi, **22** (2), 195. — Grassi Cristaldi, **23** (1) 60 et 306. — Cannizzaro et Gucci, **23** (1), 286. — Cannizzaro, **23**, 393. — Francesconi, **23** (2), 457. — Andreocci, **23** (2), 468. — Grassi Cristaldi, **23** (2), 548. — Andreocci, **25** (1), 452. — Cannizzaro et Andreocci, **25** (1), 53. — Castoro, **25** (2), 348. — Francesconi, **25** (2), 461. — Cannizzaro et Andreocci, **26** (1), 13. — Grassi Cristaldi, **26** (2), 451.

Berichte d. Ch. Ges.

Sestini, **5**, 202. — Cannizzaro et Sestini, **6**, 1201. — Hesse, **6**, 1280. — Hvoslef, **6**, 1471. — Cannizzaro et Amato, **7**, 1104. — Panebianco, **11**, 2032. — Cannizzaro et Carnelutti, **13**, 1517. — Carnelutti et Nasini, **13**, 2209. — Nasini, **14**, 1513. — Cannizzaro, **18**, 2746. — Villavecchia, **18**, 2859. — Gucci, **19**, 369. — Cannizzaro et Fabris, **19**, 2260. — Wagner, **20**, 1663. — Klein, **21**, 1116. — Klein, **25**, 3318. — Klein, **26**, 412.

Liebig's, Annalen.

Trommsdorff, **11**, 190. — Heldt, **63**, 10. — Banfi Chiozza, **9**, 112. — Hesse, **176**, 125.

Archive der Pharmacie. — Klein, **231**, 702.

Atti d. R. Acc. dei Lincei.

Valente, 3e sér., vol. 3, p. 242. — Andreocci, 1895, 1er sem., 431; 1893, 1er sem., 358. — Cannizzaro et Andreocci, 1894, 2e sem., 359; 1895, 1er sem., 287. — Grassi Cristaldi, 1892, 2e sem., 255, 62. — Andreocci, 1893, 1er sem., 68; 2e sem., 175. — Cannizzaro et Valente, 1878, vol. II, sér. 3. — Andreocci, 1895, 1er sem., 49. — Cannizzaro et Gucci, 1892, 2e sem., 149. — Cannizzaro, 1895, 1er sem.. — Villavecchia, 1885, p. 722.

Berz. Jahresbericht. — Rahler et Alms, 11, 290.

Journal fur prak. Chemie. — Busch, [273], 334.

Zeitschrift fur Chemie, 1865, 320.

SOMMAIRES

Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris.

8 *mars* 1897. — SCHUTZENBERGER et BOUDOUARD : Recherches sur les terres contenues dans les sables monazités. — CAILLETET (L.) : Sur les appareils employés pour recueillir l'air à grande hauteur, dans l'ascension de l'*Aréophile* du 18 février 1897. Analyse de l'air recueilli. — MUNTZ (A.) : Observations au sujet de la communication de M. *Cailletet*. — GRANGER (A.) : Sur l'action du phosphore sur l'or. — BAUBIGNY (H.) : Sur le dosage de l'antimoine à l'état de peroxyde. — COLSON (Albert) : Action des bases libres sur les sels. — CAUSSE (H.) : Sur un nouveau dérivé le phénylisindazol, obtenu par l'action de l'adéyde sali-

cylique sur la phénylhydrazine. — Oechsner de Coninck : Action du tanin sur quelques alcaloïdes. — Bordas et Génin : Sur l'emploi de la cryoscopie dans l'analyse du lait. Réponse à une Note de M. *Winter.* — Petit (P.) : Sur les hydrates de carbone restant dans la bière. — Martinand (V.) : Sur l'oxydation et la casse des vins. — Lacroix (A.) : Etude minéralogique de l'action des fumerolles volcaniques sulfurées sur la serpentine. — 15 *mars* 1897. — Berthelot : Nouvel appareil pour l'application de l'analyse spectrale à la reconnaissance des gaz. — Berthelot : Sur l'absorption électrique de l'azote par les composés carbonés. — Amagat (E.-H.) : Sur les relations exprimant que les divers coefficients considérés en thermodynamique satisfont à la loi des états correspondants. — M. C. Mestre adresse une Note « Sur l'emploi de l'acide cabonique dans le soutirage des vins cassés ». — Baubigny (H.) : Action des hautes températures sur le peroxyde d'antimoine. — Œchsner de Coninck : Action du tanin et d'autres dérivés aromatiques sur quelques alcaloïdes et urées composées. — Darzens (C.) : Sur quelques dérivés de l'anéthol. — Rouvier (G.) : De la fixation de l'iode par les amidons de blé et de riz. — Rosenstiehl (A.) : De la solubilité de la matière colorante rouge du raisin, et de la stérilisation des moûts de fruits. — Lindet (L.) : Sur les Vignes japonaises et chinoises acclimatées à Damigny (Orne), et sur la composition des vins qu'elles produisent. — Geay (F.) : Sur la composition d'anciennes poteries indiennes du Venezuela. — M. Rousselet (Ch.) adresse une Note sur l'efficacité de la *formaline*, après fixation avec l'acide osmique, pour la conservation des préparations microscopiques. — 22 *mars* 1897. — Darzens (Georges) : Sur les chaleurs latentes de vaporisation et la loi de Van der Waals. — Sabatier (Paul) et Senderens (J.-B.) : Action du nickel sur l'éthylène. — Urbain (G.) et Budischovsky (T.) : Recherches sur les sables monazités. — Mermet (A.) : Une réaction de l'oxyde de carbone. — Blanc (G.) : Sur l'acide isolauronolique. — Claude (Georges) et Hess (Albert) : Sur un nouveau mode d'emmagasinement de l'acétylène. — Berthelot et André : Sur les transformations des sucres et sur l'acide lévulique. — Friedel (C.) : Sur des matières grasses trouvées dans des tombes égyptiennes d'Abydos. — Moissan (Henri) : Sur la transformation du diamant en graphite dans le tube de Crookes. — 5 *avril* 1897. — Henri Moissan : Préparation du carbure de fer par union directe du métal et du carbone. — Guillaume (Ch.-Ed.) : Recherches sur les aciers au nickel. Propriétés métrologiques. — Besson (A.) : Sur un nouvel oxyde de phosphore, l'oxyde phosphoreux Ph^2O. — Engel (R.) : Sur le chlorure de métastannyle. — Mourlot (A.) : De l'action d'une haute température sur les sulfures de cuivre, bismuth, argent, étain, nickel, cobalt. — Bonnefoi (J.) : Combinaisons du gaz ammoniac et de la méthylamine avec les sels haloïdes du lithium. — Œchsner de Coninck : Action du tanin et de l'acide gallique sur quelques alcaloïdes. — Matignon (Camille) : Préparation du carbure de sodium et de l'acétylène monosodé. — Winter (J.) : Observations concernant la température de congélation du lait. Réponse à MM. *Bordas* et *Guénin*. — Hanriot : Sur la non-identité des lipases d'origine différente. — Cazeneuve (P.) : Sur quelques propriétés du ferment de la casse des vins. — Passy (Jacques) : Sur un nouveau mode d'obtention du parfum des fleurs. — M. Léon Malo adresse une réclamation de priorité à propos d'un procédé de dosage de l'asphalte par le sulfure de carbone. — M. Lechappe propose un perfectionnement pour la production de l'acétylène au moyen du carbure de calcium. — 12 *avril* 1897. — Henri Becquerel : Sur la loi de la décharge dans l'air de l'uranium électrisé. — Marcel Delépine : Chaleurs de formation de l'aldéhyde formique, dissous et gazeux. — Denis Lance : Sur la formation du cyanure d'ammonium et sa fabrication.

Journal de la Société physico-chimique russe.

N° 7. : Mélikoff (P.) : Sur la formation de la soude dans la nature. — Solonina (N.) : Sur les hexa-, hepta- et octométhylénediamines. — Slavinsky (K.) : Sur

le pinol. — GINSBERG (A.) : Sur le sobrerol. — KLIMENKO (E. et B.) : Sur l'action de l'acide sous-chloreux sur l'iodure de potassium. — ZELINSKY (N.) et KRAPIVINE (S.) : Sur l'état électrolytique des solutions des sels et quelques acides dans l'alcool méthylique. — DAINE (G.) : Sur la méthode de préparation des β-oxyacides de S. Reformatsky. — EFRUSS (M.) et REFORMATSKY (S.) : Synthèse de l'acide triméthyléthylénelactique. — STCHOUKAREFF (A.) : Répartition d'une substance entre deux dissolvants. — PANORMOFF (A.) : Sur la composition du blanc d'œuf. — PAVLOFF (W.) : Sur la détermination du titre du permanganate de potasse. — N° 7. I. : CHARITSCHKOFF (C.) : Sur le dosage de la paraffine dans la naphtol. — MÉLIKOFF (P.) : Analyse du météorite de Miguei. — TCHAGOWETZ (W.) : Application de la théorie d'Arrhenius aux phénomènes électromoteurs dans les tissus vivants. — CHICHKOWSKY : Sur les coefficients d'affinité de quelques acides organiques. — GINSBERG (A.) : Appareil pour la distillation dans le vide. — ZUBOFF (P.) : Sur les chaleurs de combustion de quelques composés organiques. — PETRENKO-KRITCHENKO et ARCIBACHEFF (E.) : Sur l'influence de la substitution dans la marche de quelques réactions. — KLIMENKO (E.) : Action de l'acide sous-chloreux sur les chlorures de manganèse et de cobalt. — II. : STCHEGLAÏEFF : Sur quelques propriétés électriques des tubes de Crookes. — N° 8. I. : ORLOFF (P.) : Sur la variation de la forme cristalline du chlorure de sodium par rapport à la composition et les propriétés des dissolutions, desquelles le sel cristallise. — LIDOFF (A) : Analyse du sable à naphte gris. — SELIVANOFF (Th.) : Action de l'acide hypochloreux sur l'iodure de potassium. — HLOPIN (G.) : Sur le dosage du phénol dans les savons. — KONDAKOFF (I.) : Sur la polymérisation des oléfines. — PRZYBITEK (A.) : Analyses de l'eau des sources aux environs de Saint-Pétersbourg. — JAKOVKIN (A.) : Sur la dissociation des combinaisons polyhaloïdes des métaux alcalins dans la dissolution aqueuse. — MENSCHUTKIN (N.) : Sur une nouvelle combinaison moléculaire du benzène. — MILLER : Sur le dosage de l'ergotine dans la farine. — CHARITSCHKOFF (W.) : Un fourneau à pétrole pour l'analyse élémentaire. — CHARITSCHKOFF : Sur la formation du naphte. — JAKOVKIN : Sur la répartition d'une substance entre les dissolvants non miscibles. — POEHL (A.) : Sur l'eau des sources des environs de Saint-Pétersbourg. — LEVINE (P.) et MIHAILOFF (A.) : Le dosage des cendres du filtre. — KISSEL (I.) : Sur l'action des éthers azoteux sur l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool. — KONDAKOFF (I.) : Sur la production du tétraméthyléthylène par le procédé de Bæyer. — KONDAKOFF (I.) : Sur l'huile éthérée de Bucco. — KONDAKOFF (I.) : Sur la synthèse de β-oxyacides par le procédé de A. Reformatsky. — KONDAKOFF (I.) : Note sur la polymérisation des oléfines. — N° 9. I. : JAKOVKIN (A.) : Sur la dissociation des composés polyhaloïdes alcalins dans la solution aqueuse. — JAKOVKIN (A.) : Sur la répartition des substances dans les liquides non miscibles. — KONDAKOFF (I.) : Sur la préparation du tétraméthyléthylène par le procédé de Bæyer-Thiele. — KONDAKOFF (I.) : Sur l'huile essentielle des feuilles de Bucco. — KISSEL (I.) : Action de l'alcool de l'acide chlorhydrique sur les éthers azoteux. — BEKETOFF (N.) : Sur la formation de la naphte. — MENSCHUTKIN (N.) : Sur le volume atomique et la réfraction atomique du phosphore dans quelques composés organiques. — BAIKOFF (A.) : Sur la relation entre la température de congélation des dissolutions et la température de fusion des substances sous pressions. — REFORMATSKY (S.) : Sur la synthèse des β-oxyacides. — DEMIANOFF (N.) : Action de l'anhydride azotique sur les oléfines. — TOLOCZKO (S.) : Sur l'oxydation du menthène. — GODDLEWSKI et WAGNER (G.) : Sur l'hydrocarbure provenant du dibromure de pinène. — WAGNER (G.) : Sur l'oxydation des composés organiques contenant l'allényle et le propényle comme chaînes latérales. — SLAVINSKI : Action de la chinoline sur le chlorhydrate de menthène. — MAIEVSKI (I.) et WAGNER (G.) : Sur l'acide camphénilique. — KOLOKOLOFF : Sur l'oxydation du méthylisoeugénol.

T. XXIX, 1897. N° 1. — I : JAKOVKIN (A.) : Sur la théorie chimique des dissolu-

tions. — WAGNER (G.) : Sur l'oxydation des composés aromatiques ayant comme chaînes latérales l'allényle et le propényle. — KOLOKOLOFF : Sur l'oxydation du méthylisoeugénol. — TOLOCZKO (S.) : Sur l'oxydation du menthomenthène. — CHARITSCHKOFF (C.) : Grille à kerosène pour l'analyse élémentaire. — FAVORSKY (A). : Sur le trichlorméthylisopropylcarbinol. — *Id* : Sur l'oxyde d'octylène tertiaire. — BÉKETOFF (N.) : Sur les hyperoxydes des métaux alcalins. — IPATIEFF (W.) : Synthèse et structure de l'isoprène. — *Id.* : Influence de la quantité de potasse sur l'isomérisation des hydrocarbures acétyléniques. — FAVORSKY (A.) : Remarque à propos de cette communication. — *Id.* : Action de la potasse sur les hydrocarbures acétyleniques et alleniques. — *Id.* : Action de la potasse sur le tetraméthylallène. — KONDAKOFF (I.) : Sur la théorie de la formation des β-oxyacides. — SABANEJEFF (A.) : Sur les isomères, d'après la structure, entre les composés inorganiques. — II. — N° 2. — PROKOTIEFF : Nouvelles combinaisons moléculaires formées par le bromhydrate de l'orthotoluidine avec le benzène et le thiophène — IOCICZ (J.) : Sur le méthylallène. — IOCICZ (J.) : Synthèse des α-trichlorocarbinols secondaires et leurs métamorphoses sous l'influence de la potasse. — IOCICZ (J.) : Synthèse du trichlorméthylisopropylcarbinol. — OUCHAKOFF (P.) : Action de la potasse sur la chloracétone. — SLAVINSKI (K.) : Action de la potasse alcoolique et de l'aniline sur le chlorure de méthyle. — GODLEVSKI (L.) et WAGNER (G.) : Sur le terpène obtenu avec le dibromure de pinène solide. — MAIEWSKI (L.) et WAGNER (G.) : Sur l'acide camphénilique et ses dérivés. — IPATIEFF (W.) et WITTORFF (N.) : Sur la structure de l'isoprène. — JAKOVKIN (A.) : Sur la dissociation du chlore dans la dissolution aqueuses. — BÉKETOFF (N.) : Sur les combinaisons des métaux alcalins avec l'oxygène. — ROGOFF (J.) : Sur quelques dérivés de l'acide phtalique et de l'acide succinique. — BOGORODSKY : Sur les hydrates de l'iodure de lithium.

Bulletin de la Société française de Photographie.

N° 7. 1er *avril* 1897. — Virage au platine. — MIETHE : Virage au platine. — Bougies ne coulant pas. — Virage peu connu. — Playertypie, procédé d'impression par absorption de la lumière. — Virage des épreuves au bromure d'argent. — LAINER : Virage pour le papier mat au gélatino-chlorure ou au collodio-chlorure. — OSSEVILLE (d') : Noircissement chimique de l'aluminium. — LISSENGREZ (de) : Emploi des lampes au magnésium. — LAINER : Virage, fixage sans or. — Taches jaunes. — SCHWARTZ : Bronzage de l'aluminium. — Glycine et métol pour révéler les épreuves sur papier au bromure. — Renforçateur puissant. — Feuilles au magnésium. — KARTNER : Développement au métol sans alcali. — GAEDIKE : Papier albuminé rapide et durable pour positifs.

Bulletin de la Société chimique.

20 *mars* 1897. — BOUVEAULT (L.) : Sur les acides glyoxyliques de la série aromatique. — BOUVEAULT (L.) : Condensation des chlorures d'éthyloxalyle avec des hydrocarbures aromatiques. — CHARABOT (Eug.) : Sur l'essence de lavande d'Espagne. — DENIGÈS (G.) : A propos de la généralisation de la réaction de Legal. — FONZES-DIACON (H.) : Sels haloïdes doubles de plomb et d'ammonium. — HÉMOT : Sur quelques appareils gradués. — LAMBLING (E.) : Action de l'isocyanate de phényle sur quelques acide-éthers. — LOYER (H.) : Synthèse de l'alumine cristallisée par l'action du chlore sur un aluminate alcalin. — PRUD'HOMME (Maurice) : Sur la réduction des matières colorantes du type de la fuchsine et du vert malachite. — ROSENSTIEHL (A.) : Comparaison entre les imido-éthers et les rosanilines. Réponse à M. Miolati. — 5 *avril* 1897. — ARTH (G.) : Sur un appareil pour le dosage de l'azote libre dans le gaz de houille épuré. — DURAND (Aug.) : Sur les éthylisoamylamines. — FREUNDLER (P.) : Sur quelques dérivés du furfurane. — KLOBB (T.) : Sur quelques nouveaux acides γ-cétoniques. — MOUREU (Ch.) et CHAUVET (A.) : Anéthol et

homologues de l'anéthol. — Nicloux (M.) et Bauduer (L.) : Sur la dilatation des mélanges très dilués d'alcool éthylique et d'eau. Application au dosage de solutions alcooliques n'en renfermant que de 1/3000 à 1/10000. — Ponsot (A.) : Mesures cryoscopiques. — Reverdin (Frédéric) : Sur une matière colorante jaune dérivée de la dinitrofluorescéine. — Tixier (A.), Chenal-Ferron-Douilhet et Cie : Nouvel appareil à fractionnement pour les laboratoires et l'industrie.

Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale.

Février 1897. — Rapport de M. de Luynes sur les procédés de MM. Donard et Boulet pour le traitement économique des sous-produits de la distillation des matières amylacées. — Damour (Emilio) : Etudes de céramique exécutées à la demande des fabricants de porcelaine de Limoges. — Austen (Roberts). Propriété des alliages de fer et de nickel. — Howe : Une preuve en faveur de la théorie allotropique.

Revue de Physique et de Chimie.

Janvier 1897. — Copaux (H.) : Un élément breveté. — Le Lucium. — Schützenberger (P.) et Boudouard (O.) : A propos du Lucium. — Brochet (A.) : Préparation de la Formaldéhyde gazeuse. — Rollin (G.) : Emploi du Triamidophénol comme révélateur photographique. — *Février.* — Schützenberger : Eléments ou corps simples (*suite*). — Brochet (A.) : Action de la lumière sur les matières colorantes. *Mars.* — Cambier (R.) : Résistance des microorganismes à la chaleur — Nouvelle fermentation lactique.

Revue universelle des Mines et de la Métallurgie.

Mars 1897. — Velleman (A.) : Note sur l'enfournement et le défournement mécanique des cornues à gaz (système Kemmerling). — Dosage du phosphore dans les cendres de houille et de coke.

Journal de Pharmacie et de Chimie.

N° 3. 1er *février.* — Vadam : Caractérisation des alcaloïdes par leurs précipités microcristallins. — N° 4. — 15 *février.* — Granval (A.) et Lajoux (H.) : Dosage de la morphine dans l'opium et les principales préparations opiacées. — N° 5. — 1er *mars.* Desnoix (M.) : Essai des sulfovinates. — Trillat (A.) : Préparation industrielle du chloral. — Pinerua (E.) : Réactions chromatiques des acides organiques. — Lafay (L.) : Modifications aux méthodes d'analyse qualitative pour la recherche des bases. — N° 6. — 15 *mars.* — Cazeneuve (P.) : Ferment soluble oxydant de la casse des vins. — Darexy (P.) : Recherches sur la matière grasse de la levure de bière. — Py (G.) : Analyse et composition des jus de réglisse.

Annales des Mines.

3e livraison, 1897. — Statistique de l'industrie minérale de la France. — Tableaux comparatifs de la production des combustibles minéraux, des fontes, fers et aciers en 1895 et en 1896. — Bordeaux (A.) : Etudes sur les champs aurifères de Lydenburg, de Kaap et du Chaterland (Afrique du Sud).

Revue de Chimie industrielle.

Février 1897. — Deuxième congrès de chimie appliquée (*suite*). — Sur le dosage du soufre dans les composés sidérurgiques. — Truchot (P.) : Les couleurs diamines. — Id. : La composition des gommes de bois. — Fabrication du ciment.

Revue générale des matières colorantes.

N° 1. 1er *avril* — Piequet (O.) : Livres et procédés de teinture. — Nœlting (E.) : Sur un nouveau mode de formation de colorants de la série du vert malachite. —

Skavinski (T.) : Sur un nouveau bleu direct. — Sansone (A.) : Le développement des industries tinctoriales en Italie. — Kœchlin (H.) : Nouvelles Méthodes d'application des couleurs sur le coton. — G. de S. : Phénocyanine et Érioglaucine.

Les Matières colorantes. Revue des brevets de teinture et chimie idustrielle, publiée par D.-C. Bacri, *boulevard de Belleville, à Paris.*

Février 1897.

260805. Nouvelles matières colorantes, **Société pour l'industrie chimique à Bâle** ; — 260848. Colorant bleu pour laine, **Manufacture lyonnaise** ; — 261030. Teinture en bleu de molybdène, **Béraud et Lautmann** ; — 261106. Nouveau produit oxydant, **Maiche Ch.** ; — 261236. Epuration de l'acide acétique, **Schmidt** ; — 261307. Teinture avec mordant en un seul bain, **Compagnie parisienne des couleurs d'aniline** ; — 261326. Conservation du chloroforme, **Allain** ; — 261457. Matière colorante d'huile de coton, **Wilson** ; — 261513. Extraction des albuminoïdes des végétaux, **Fromm** ; — 261625. Préparation du benzol, **Schultz** à Munich.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (Berlin).

N° 2. — 8 *février* 1897. — Haber et Weber : Sur la combustion du gaz dans les moteurs à gaz. — Beckh (Walter) : Sur la constitution des produits de réaction de l'acide azoteux gazeux sur l'éther acétique. — Giesel (F.) : Sur la coloration artificielle des cristaux des sels haloïdes des métaux alcalins par l'action de la vapeur de potassium et de sodium. — Brühl (J.-W.) : Déterminations spectrométriques. — Id. : L'hydrazine, l'eau oxygénée, l'eau. — Jolles (Adol) : Sur la présence de la nucléohistone dans l'urine. — Nietzki et Blumenthal : Sur le dichinoyltrioxime et le tétranitrophénol. — Nietzki et Knapp : Sur l'action de l'acide hyponitreux ; sur l'acide β-naphtolsulfonique 2-6. — Freyer (W.) : Sur la synthèse de l'hémoglobine. — Ciamician et Silber : Sur la curcumine. — Brunner et Chuard : Sur l'acide monoiodosuccinique. — Hempel Walther : L'analyse élémentaire sous pression dans l'autoclave. — Bamberger (Eugen) : L'iso-diazotate et le diazotate normal. — Fischer (Emil) et Bromberg : Notice sur l'acide caféidine carbonique. — Anschutz (R.) : Sur une loi de formation des chlorures phénolcarboniques. — Bamberger (Eugen) et Einhorn : Sur la connaissance des bases contenues dans l'eau-de-vie de grains. — Harries et Lehmann : Sur l'action de l'hydroxylamine sur la phorone. — Liebermann et Flatau : Sur la matière colorante du cœrulignon. — Tiemann (Ferdinand) : Sur le camphre. — Traube (J.) : Méthode de détermination du poids moléculaire des liquides homogènes. — Pechmann (von) : Sur la coumarine basique. — Wislicenus (Wilhelm) : Notice sur une forme convenable d'appareil de mesure.

Annalen der Chemie (Liebig) (Leipzig), vol. CCXCV.

1re partie. — Zincke : Recherches sur la nitro β-naphtoquinone. — Id. : Transformation de la nitro β-naphtoquinone en dérivés de l'indène. — Id. et Noack : Action du chlore sur l'amido β-naphtohydroquinone : dichlorotriacétohydronaphtaline, naphtopyrogallol et autres produits de transformation. — Anschütz (R.) : Sur l'action du pentachlorure de phosphore sur les imides des acides bibasiques. — Id. et Beavis : Action du pentachlorure de phosphore sur le succinanile et le dichloro-maléinanile. — Id. et Guenther : Action du PCl^5 sur le succin-p-toluyle. — Id. et Meyerfeld : Action du PCl^5 sur le citraconanile. — Id. et Scrœter : Action du PCl^5 sur le diméthysuccinanile, dichloromaléinimide et la succinimide. — Emery (W.-O.) : Etudes sur les acides acétocarboniques.

Le Gérant : C. NAUD.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

TOME II. N° 5. MAI 1897.

LES

ACTUALITÉS CHIMIQUES

REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

SUR LA STATIQUE DES FLUIDES

ET LA LOI DES ÉTATS CORRESPONDANTS

CONFÉRENCE FAITE A LA SORBONNE

Le 6 mars 1897

PAR M. E.-H. AMAGAT

RÉPÉTITEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE LONDRES
ET DE LA SOCIÉTÉ ROYALE D'ÉDIMBOURG

L'ensemble des lois exprimant les relations qui existent, pour les fluides, entre le volume, la pression et la température constituent ce qu'on peut appeler la statique des fluides. La recherche d'une fonction $\varphi\ (pvt) = 0$ qui résumerait ces lois a préoccupé depuis longtemps les physiciens et les analystes; dans ces derniers temps des efforts considérables ont été tentés dans cette direction, tant au point de vue théorique qu'au point de vue expérimental. Expérimentalement, les recherches reviennent à l'étude des compressibilités et à celle des dilatations.

Jusqu'à l'époque des travaux d'Andrews l'étude des dilatations n'avait été faite que sous la pression normale ou sous des pressions de quelques atmosphères, encore les données relatives à ce dernier cas étaient-elles extrêmement rares; quant aux recherches relatives à la compressibilité, elles n'avaient été abordées qu'à la température ambiante, et, sauf les expériences remarquables de Natterer contemporaines de celles de Regnault, dans des limites de pression extrêmement restreintes. Du reste

l'étude des gaz et celle des liquides constituaient deux chapitres de la physique absolument distincts. Seule l'expérience bien connue de Cagniard-Latour aurait pu faire entrevoir la continuité entre les deux états, qui a été la grande découverte d'Andrews.

C'est en 1870 qu'a été publié en France le célèbre mémoire sur la continuité des états liquides et gazeux, faisant connaître l'existence du point critique; ce fait a été comme le centre autour duquel sont venus se grouper et se coordonner depuis tous les travaux relatifs à la statique des fluides.

Les expériences d'Andrews faisaient connaître un certain nombre d'isothermes de l'acide carbonique entre 10° et 48°, sous des pressions ne dépassant pas 110 atmosphères, c'est-à-dire s'arrêtant à la région du minimum des produits PV découvert par Natterer pour l'azote et l'oxygène à la température ambiante; ces limites étaient suffisantes pour englober les phénomènes avoisinant le point critique, mais insuffisantes pour faire prévoir l'ensemble des lois que suivent les coefficients de compressibilité, les coefficients de dilatation sous volume et sous pression constants, les coefficients de pression quand on fait varier la pression et la température; en particulier l'étude des limites vers lesquelles tendent ces diverses lois quand la matière est de plus en plus condensée par la pression, présente un intérêt considérable; j'insisterai plus loin sur ce point.

Mon intention étant de n'entrer ici dans aucun détail expérimental, et de ne point m'occuper de l'historique de la question, je rappellerai seulement que les principaux travaux touchant de près le sujet qui m'occupe, sont surtout relatifs à l'état de saturation et à la détermination des points critiques, c'est une question à part que je laisse de côté pour le moment; je remarquerai toutefois que, tout en étudiant spécialement ces points, M. W. Ramsay et M. S. Young dans les importants travaux qu'ils ont publiés dans ces derniers temps ont fait connaître pour un certain nombre de liquides des portions d'isothermes contenant une partie relative à l'état gazeux et qui sont fort intéressantes. Je rappellerai encore les isothermes de l'air aux basses températures, de M. Witkowski, les données relatives aux gaz de M. Roth, le travail sur l'éther de M. Grimaldi; malheureusement, dans tous ces travaux importants, les limites supérieures des

pressions en général par suite du but même que s'étaient proposé les auteurs, sont beaucoup trop restreintes pour l'objet dont j'ai à m'occuper ici ; il n'en est pas de même, il est vrai, des travaux considérables que l'on doit à M. Barus, mais ce physicien, à ma connaissance, n'a étudié que les liquides proprement dits, dans des conditions, par conséquent, qui ne prêtent pas à l'examen de l'ensemble des lois.

J'ai entrepris depuis longtemps l'étude des isothermes d'un certain nombre de gaz et de liquides dans des limites de température et de pression permettant d'embrasser les différentes phases des phénomènes et d'en étudier les lois non seulement en comparant entre elles les isothermes d'un même corps, mais en comparant entre eux les réseaux de substances qui, quoique étudiées dans les mêmes limites de températures absolues, se trouvent cependant dans des conditions très différentes par rapport à leur point critique.

Les réseaux d'isothermes que j'ai construits pour un certain nombre de gaz et de liquides sont compris les uns entre zéro et 50°, la limite supérieure des pressions étant de 3 000 atmosphères; les autres entre 0 et 200 et même 260°, la limite supérieure des pressions pour ceux-ci étant 1 000 atmosphères.

Ce sont ces réseaux qui me serviront presque exclusivement dans l'exposé qui va suivre ; on me pardonnera cet emploi presque exclusif de mes propres expériences, eu égard à cette considération que, sauf pour des cas particuliers, ces réseaux sont les seuls dans des limites suffisamment étendues, que la science possède aujourd'hui.

Statique des Fluides.

Les figures qui suivent montrent les réseaux d'isothermes de l'acide carbonique, de l'azote et de l'hydrogène ; ils sont construits en portant les pressions en asbcisses et les produits P V en ordonnées ; cette représentation me paraît plus commode pour l'interprétation que celle qu'on adopte généralement (pressions en ordonnées, volumes en abscisses).

Si la loi de Mariotte était observée, le produit PV serait cons-

tant pour une température donnée et les isothermes seraient des droites parallèles à l'axe des pressions. On voit de suite que

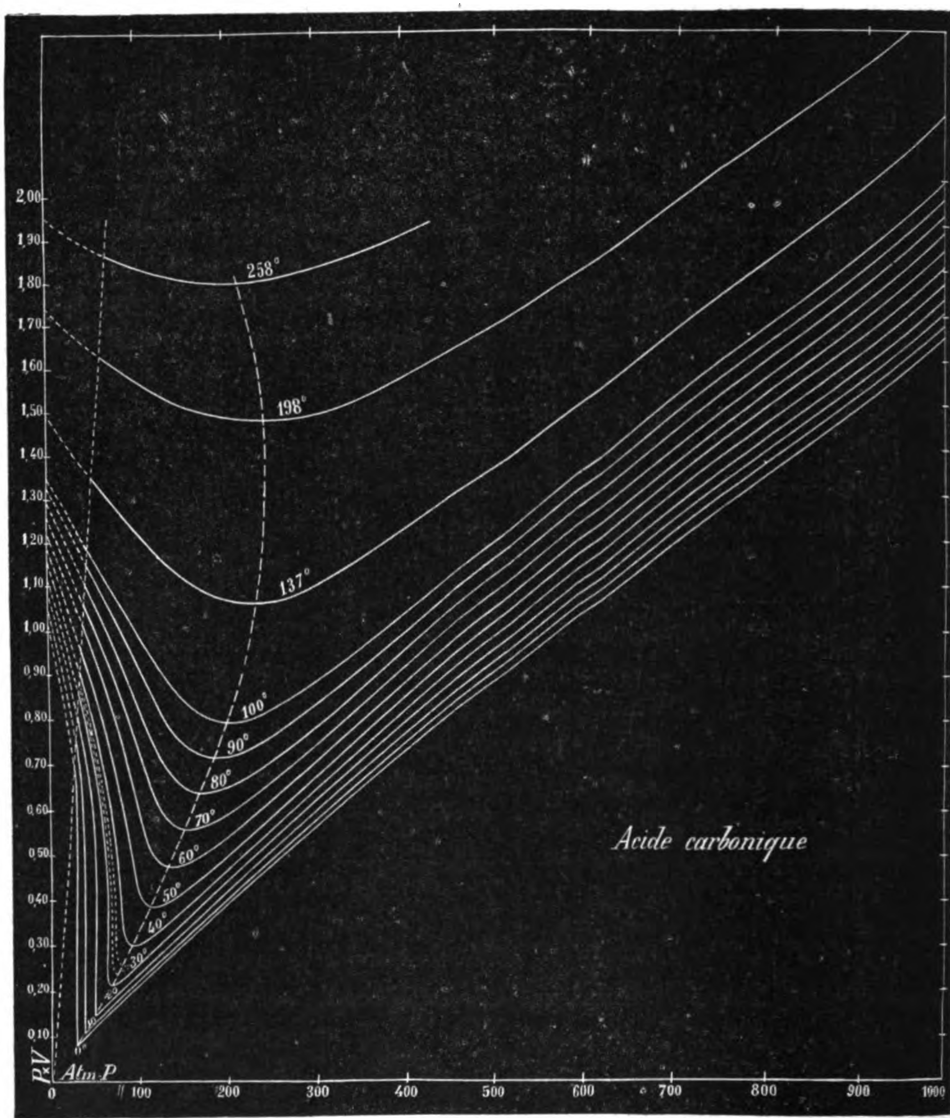


Fig. 1. — Acide carbonique.

quand les ordonnées PV vont en diminuant, le fluide se comprime plus que s'il suivait la loi de Mariotte, c'est le contraire lorsque PV va en augmentant.

Le réseau de l'acide carbonique (fig. 1) montre la forme du lieu des points de chaque isotherme pour lesquels le produit PV est minimum, ce lieu divise le réseau en deux régions dans chacune desquelles l'écart de la loi de Mariotte est de signe contraire. On voit qu'à des températures de plus en plus élevées ce lieu tend à rétrograder vers l'ordonnée initiale, en même temps

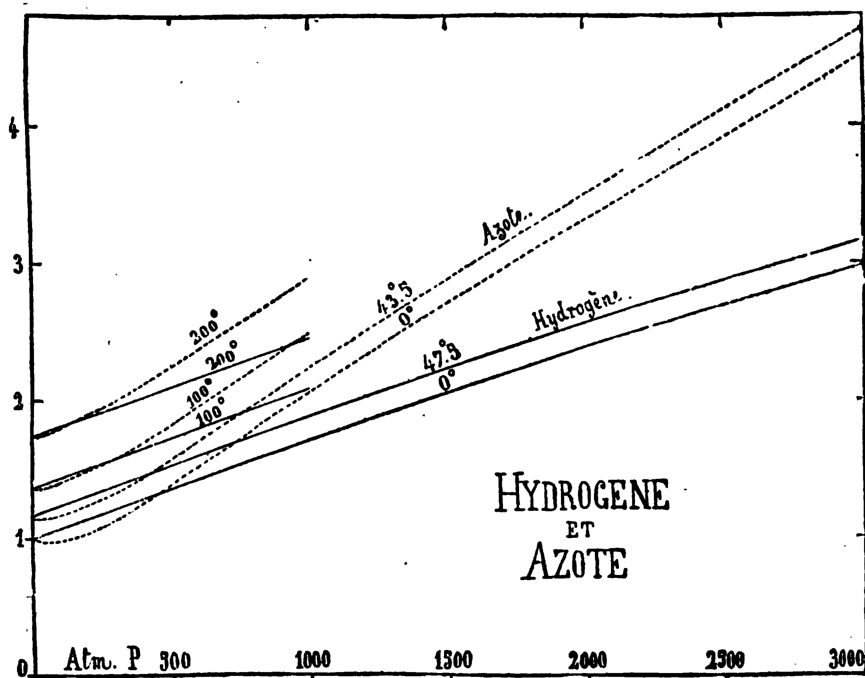


Fig. 2. — Hydrogène et azote.

que la courbure des isothermes va graduellement en s'effaçant; on prévoit facilement que ces lignes à températures suffisamment élevées auraient la forme de celles de l'hydrogène (fig. 2) qui dès la température ordinaire est déjà fort éloignée de son point critique; on peut prévoir de même par analogie qu'à des températures suffisamment basses les isothermes de l'hydrogène prendraient progressivement des formes analogues à celles du réseau de l'acide carbonique. M. Witkowski, qui a tracé les isothermes de l'air jusqu'à — 145° et 130 atmosphères, a montré que le lieu des ordonnées minima ainsi obtenu prolonge celui de mes isothermes aux températures supérieures à zéro, de manière que l'ensemble

forme un lieu analogue à celui que j'ai tracé pour l'acide carbonique et aussi pour l'éthylène dont le réseau rappelle tout à fait celui de l'acide carbonique; on se figure donc très bien et sans aucun doute ce que serait l'ensemble d'un réseau complet, je veux dire très étendu.

La figure 3, qui donne avec plus de détails l'ensemble des 250 premières atmosphères, montre mieux la forme des isothermes au-dessous du point critique, alors qu'il y a liquéfaction ; la petite courbe ponctuée est la courbe de saturation, les parties verticales rectilignes répondent aux parties horizontales du diagramme d'Andrews, les abscisses des différents points de la courbe de saturation sont donc les tensions maxima correspondantes; les isothermes qui partent, presque rectilignement de suite, de la partie inférieure de cette courbe répondent à l'état liquide proprement dit; elles sont analogues à celles des différents liquides tels que l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, etc., etc., notablement au-dessous de leur température critique c'est-à-dire dans les conditions où je les ai étudiés.

On remarquera (fig. 1) qu'à partir d'une distance, d'autant plus petite du lieu des ordonnées minima que la température est moins élevée, les isothermes paraissent se transformer en un faisceau de lignes presque droites. Dans les premiers réseaux que j'avais publiés de 1879 à 1881 et qui étaient limités à 400 atmosphères, l'ensemble des isothermes m'avait paru converger vers un faisceau de lignes droites et parallèles (et on voit en effet que ce n'est qu'en reculant de beaucoup la limite des pressions que la courbure des lignes devient parfaitement certaine ainsi qu'un léger épanouissement du faisceau). Ce résultat était très séduisant, l'équation de ces lignes en effet pouvait s'écrire :

$$pv = ap + b, \quad \text{d'où} \quad p(v - a) = b,$$

soit

$$(v - a) = \frac{b}{p},$$

pour une pression infinie on avait donc $V = a$.

Le coefficient angulaire de la partie rectiligne des isothermes donnait donc le volume sous une pression infinie; on était conduit ainsi à une notion très nette et très simple du covolume, on se

trouvait en possession d'un élément capital dans la théorie des fluides; mais il faut renoncer à cette hypothèse car les isothermes

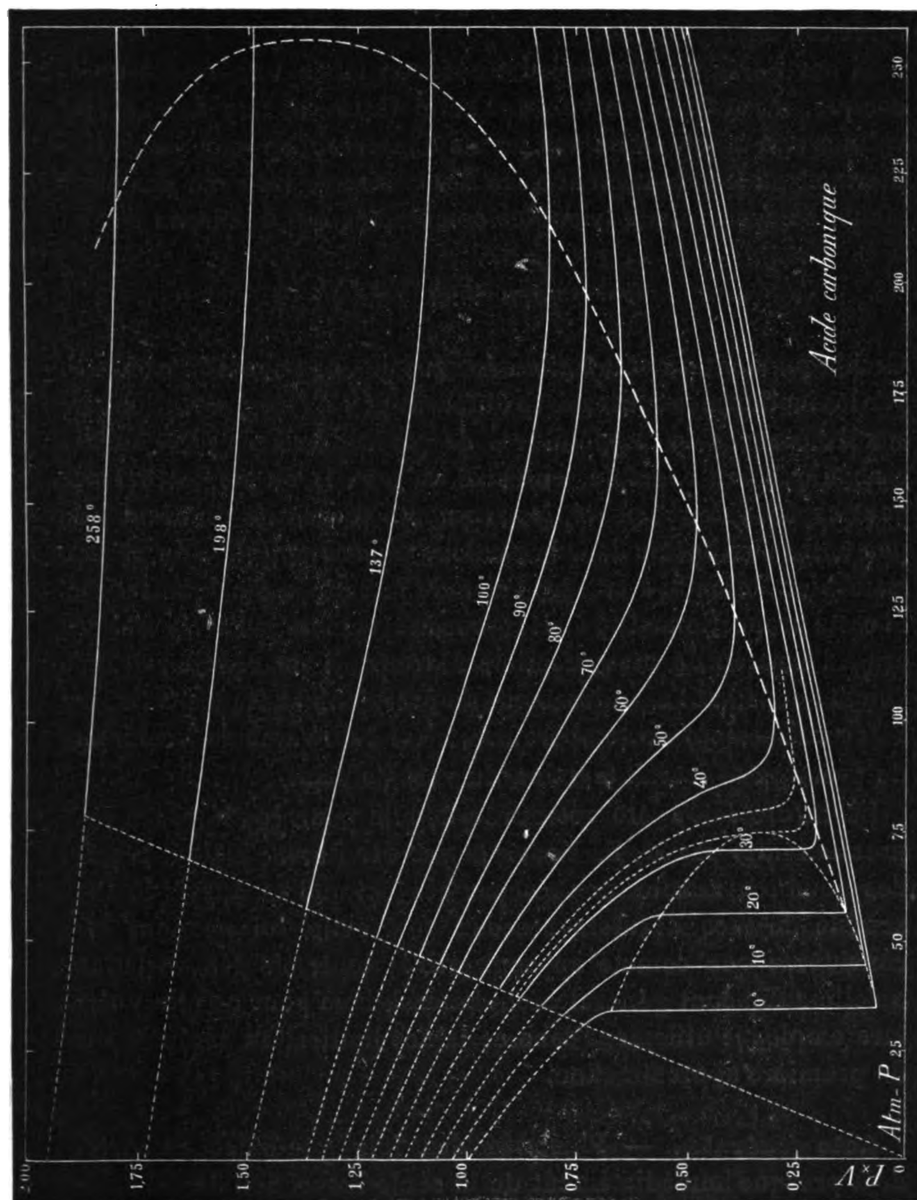


Fig. 3. — Acide carbonique.

de tous les gaz et de tous les liquides que j'ai étudiés présentent une courbure certaine à toutes les températures et sous toutes

les pressions, et il est impossible pour le moment de prévoir si à des températures suffisamment élevées ou sous des pressions beaucoup plus considérables elles finiraient par tendre vers une direction asymptotique.

Si par l'origine des coordonnées on mène une droite quelconque, il est facile de voir que cette droite est une ligne d'égal volume ; en effet, si de ses points d'intersection avec deux isothermes quelconques on abaisse des normales sur l'axe des pressions, on forme deux triangles semblables qui donnent :

$$\frac{P}{P'} = \frac{PV}{P'V'}, \text{ d'où } V = V'.$$

Graphiquement on voit facilement que les segments interceptés par les isothermes successives diffèrent peu d'être proportionnels aux différences de températures de ces isothermes ; pour l'acide carbonique par exemple, entre 0° et 100°, là ou les isothermes sont espacés de 10° en 10°, les segments successifs diffèrent très peu entre eux, même dans la partie la plus compliquée du réseau (sauf bien entendu à travers l'aire de la courbe de liquéfaction). Si cette proportionnalité était rigoureuse comme je l'avais d'abord cru à l'examen de mes premiers réseaux, il en résulterait qu'à volume constant l'accroissement de pression serait proportionnel à l'accroissement de température, c'est à-dire que le coefficient de pression $\frac{dp}{dt}$ serait fonction du volume seul.

La même loi a été retrouvée depuis pour les liquides proprement dits par M. S. Young et par M. Barus ; mais il résulte des nombres mêmes donnés par ces savants et aussi de l'ensemble de mes derniers réseaux que cette loi ne peut être considérée que comme approximative ; toutefois les variations qu'elle subit sont généralement assez faibles pour qu'elle puisse être employée utilement dans certaines limites, au moins à titre de première approximation.

Lois générales. — Plusieurs des lois générales ressortent déjà presque immédiatement de la seule inspection des réseaux ; il serait trop long d'entrer dans des discussions de détail relativement à leur établissement, je donnerai seulement ici l'énoncé de celles qui résultent sans ambiguïté de la dicussion des

tableaux numériques qui ont été calculés dans ce but; on y reconnaîtra tout d'abord l'énoncé des deux points sur lesquels je viens d'insister :

1° *La pression correspondant au minimum du produit* PV *pour les isothermes successives croît d'abord avec la température, passe par un maximum, puis décroît.* La courbe ponctuée, lieu des points correspondants, doit converger vers l'ordonnée initiale, la température croissant, et les minima de PV doivent disparaître comme dans le cas de l'hydrogène.

2° *Les isothermes, dans les limites de pression et de température atteintes, ne paraissent pas tendre vers la forme rectiligne; elles conservent une courbure faible mais certaine : cela a lieu pour tous les gaz et tous les liquides étudiés,* et rien ne peut faire prévoir une direction asymptotique.

Lois de compressibilité.

3° *Le coefficient de compressibilité sous toutes les pressions et à toutes les températures décroît quand la pression augmente.*

4° *Sous toutes les pressions, le coefficient de compressibilité croît avec la température.*

Lois de dilatation sous pression constante :

5° *Le coefficient de dilatation sous pression constante, pour une température donnée, croît d'abord, la pression augmentant, passe par un maximum, sous une pression un peu inférieure à celle de l'ordonnée minima, puis décroît.*

6° *Le coefficient de dilatation sous pression constante augmente d'abord, la température croissant, passe par un maximum, puis diminue; sous des pressions de plus en plus fortes ce maximum a lieu à des températures de plus en plus élevées et est de moins en moins accentué.*

7° *La pression sous laquelle a lieu le maximum du coefficient pour une température donnée, diffère peu de celle pour laquelle le maximum pour une pression donnée a lieu à cette même température* (la différence pourrait tenir à ce que les coefficients des tableaux sont relatifs aux intervalles successifs et non à des limites).

8° *A partir d'une température d'autant moins élevée que la*

pression est plus faible, l'augmentation de volume devient sensiblement proportionnelle à l'accroissement de la température ; le volume, par suite, devient sensiblement proportionnel à la température absolue, diminuée d'une constante qui décroît avec la pression et devient nulle pour les gaz parfaits.

LOIS DE DILATATION SOUS VOLUME CONSTANT.

9° *Le coefficient de dilatation sous volume constant pour une température donnée croît d'abord avec la pression, passe par un maximum d'autant moins prononcé que la température est plus élevée, puis décroît.*

10° *Le coefficient de pression croît rapidement quand le volume décroît.*

11° *Le coefficient de pression varie peu avec la température pour un volume donné ; ces petites variations paraissent tendre à s'annuler à des températures suffisamment élevées, ou même à toutes les températures sous des pressions suffisantes.*

Par suite, sous volume constant, la pression deviendrait proportionnelle à la température diminuée d'une constante fonction du volume seul, croissant quand celui-ci diminue et qui est nulle dans le cas des gaz parfaits.

12° *Au même degré d'approximation que la loi précédente, le coefficient à volume constant tend évidemment, pour un volume donné, à être en raison inverse de la pression.*

L'eau fait exception à un certain nombre des lois qui précèdent. C'est la conséquence de l'existence du maximum de densité ; mon intention n'étant point ici d'examiner ce cas particulier, je rappellerai seulement que sous des pressions croissantes la température du maximum de densité rétrograde vers zéro et l'atteint un peu avant 200 atmosphères ; la rétrogradation moyenne, d'après une expérience, est entre 0°,6 et 4°, de 0°,0235 par atmosphère. La température ou la pression croissant, ces anomalies disparaissent ; entre zéro et 100°, le renversement des lois n'existe plus ; entre 2500 et 3000 atmosphères, l'eau est rentrée dans le cas de tous les autres liquides.

A part ces anomalies relatives à l'eau, les lois qui précèdent s'appliquent à l'ensemble des états liquide et gazeux et montrent combien il serait difficile d'établir un criterium de distinction

entre ces deux états. En particulier, dans la région qui est à droite du lieu des ordonnées minima, il n'y a aucune variation brusque, aucune distinction possible entre le fluide pris à des températures auxquelles il a subi la liquéfaction, et par suite est un liquide dans l'acception ordinaire du mot et le même fluide considéré à des températures supérieures à celles du point critique ; les valeurs des coefficients de dilatation sous pression ou sous volume constants, celles des coefficients de compressibilité, ainsi que les densités deviennent du même ordre de grandeur pour les gaz proprement dits, comme l'azote, l'oxygène ou l'acide carbonique, et pour les liquides proprement dits, comme l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et même l'eau, en dehors des anomalies qui lui sont propres. C'est ce que montrent les quelques résultats que j'ai réunis dans le tableau qui suit :

Densités à zéro rapportées à l'eau.

Atm. Pressions.	Oxygène.	Azote.	Air.	Hydrogène.	Eau.	Alcool.
1	0,00143	0,001256	0,001293	0,000089	0,99987	0,80686
100	0,1543	0,1267	0,1328	0,008326	1,00494	0,81409
1000	0,8237	0,6067	0,6468	0,05159	1,04589	0,86326
2000	1,0156	0,7554	0,8016	0,07454	1,08246	0,92893
3000	1,1277	0,8386	0,8973	0,0978	1,11307	0,96470

Coefficients de compressibilité à zéro.

Atm. Atm.						
Entre 1 et 100	0,010007	0,010000	0,010008	0,009993	0,0000511	0,0000919
Entre 100 et 1000	0,000879	0,000879	0,000883	0,000932	0,0000435	0,0000634
Entre 1000 et 2000	0.000188	0,000196	0,000197	0,000308	0,0000338	0,0000417
Entre 2000 et 3000	0,000099	0,000099	0,000106	0,000172	0,0000275	0,0000307

Coefficients de dilatation à pression constante.

Atm.	De 0 à 15°6.	De 0 à 16°0.	De 0 à 15°7.	De 0 à 15°4.	De 0 à 20°4.	De 0 à 20°0.
1	0,0036(?)	0,0036(?)	0,00367	0,00366	0,0000843	0,001080
100	0,00538	0,00446	0,00478	0,00362	0,000101	0,001004
1000	0,00236	0,00193	0,00206	0,00200	0,000277	0,000719
2000	0,00164	0,00133	0,00116	0,00152	0,000361	0,000609
3000	0,00134	0,00098	0,00110	0,00128	0,000403	0,000535

Les lois limites.

L'examen des lois qui ont été énoncées plus haut, et même jusqu'à un certain point la simple inspection des réseaux, montrent que ces lois, dont le maximum de complication a lieu dans

la région de la courbe de liquéfaction, tendent à se simplifier quand la température s'élève et aussi quand les pressions deviennent très considérables, en un mot quand on s'éloigne du lieu des ordonnées minima, au delà de ce lieu.

A des températures de plus en plus élevées, et dans ce cas aussi, quand la pression diminue en même temps, les lois tendent vers celles dites des gaz parfaits; sous des pressions de plus en plus fortes, elles tendent vers des formes qui, dans certains cas, rappellent nettement celles des gaz parfaits à une constante près. Ainsi, dans le cas des lois 8 et 11, les variations de volume sous pression constante et de pression sous volume constant redeviennent proportionnelles aux variations de température, de telle sorte que : dans le premier cas, les volumes sont proportionnels aux températures absolues diminuées d'une constante fonction de la pression seule et diminuant avec elle; dans le second cas, les pressions sont proportionnelles aux températures diminuées d'une constante fonction du volume seul et croissant avec lui, les constantes devenant dans les deux cas nulles pour les gaz parfaits.

Cette considération de la simplicité des lois dans les deux cas extrêmes de la matière très diluée ou très condensée, n'est pas sans intérêt; avant la notion des états correspondants, les états limités étaient ou auraient dû être les seules conditions dans lesquelles les corps pussent être comparés, pour en déduire les constantes caractéristiques nécessaires, soit pour leur classement, soit pour le calcul d'autres coefficients spécifiques.

J'expliquerai ma pensée en choisissant deux exemples :

La loi de Dulong et Petit s'applique nettement aux gaz simples parfaits; on peut supposer qu'il en serait de même des autres corps simples susceptibles d'être amenés à l'état de gaz sans modification de la molécule. Cependant la loi a été découverte par l'étude de corps solides, c'est-à-dire plus ou moins voisins de la condensation, limite idéale; il est permis de supposer que les gaz simples, dans le même état, fourniraient un produit sensiblement égal à celui des métaux, c'est-à-dire à peu près double de celui relalif à l'état gazeux. On conçoit deux lois de Dulong et Petit, relatives à ces deux cas limites, l'état de gaz parfait, l'état d'extrême condensation, la constante seule étant différente.

Dumas avait remarqué que le quotient du poids atomique par la densité ou volume atomique était sensiblement le même pour le soufre, le sélénium et le tellure; il en avait conclu que la densité de l'oxygène liquide serait sensiblement égale à l'unité, ce qui conduirait pour ce corps à un volume atomique égal à celui des corps précédents. Il s'agit évidemment ici d'une loi relative à l'état d'extrême condensation; le soufre, le sélénium et le tellure, qui sont solides, peuvent, sous ce rapport, être dans des états sensiblement comparables; pour Dumas, qui ne pouvait prévoir les propriétés des gaz liquéfiés, il en devait être sans doute de même pour l'oxygène liquide; en réalité la condensation extrême de l'oxygène répond à une densité bien supérieure à l'unité (par rapport à l'eau); j'ai obtenu ce corps à la température ambiante avec une densité de 1,25, sous une pression d'environ 4000 atmosphères. Wroblewski, par le froid seul, est arrivé à un résultat à peine différent. Il est probable que le volume atomique de l'oxygène, qui, du reste, malgré les nombreuses analogies, occupe évidemment dans la famille une place à part, est seulement dans un rapport simple avec celui des autres corps, probablement la moitié, ce qui paraîtrait du reste plus conforme à l'allure de la courbe des périodes de Lothar-Meyer. Une remarque analogue pourrait sans doute être faite dans sa famille pour le fluor.

Je n'insisterai pas, j'ai voulu seulement faire remarquer l'importance que peuvent avoir les lois relatives à l'extrême condensation des corps qui, dans certaines circonstances, peuvent être seules applicables, c'est le cas de la loi de Dulong et Petit, relativement aux métaux.

Equation caractéristique des fluides.

Plusieurs savants ont cherché à exprimer par une formule algébrique la relation $\varphi\ (pvt) = 0$ qui existe entre le volume, la température et la pression; il convient de citer d'abord la formule bien connue de Van der Vaals :

$$\left(p + \frac{m}{v^2}\right)(v - \alpha) = RT.$$

D'autres formules ont été proposées, notamment par Clausius et par M. Sarrau; j'avais déduit moi-même de mes premiers réseaux une relation contenant celle de Van der Walls comme cas particulier.

La formule proposée par M. Sarrau

$$p + \frac{K\varepsilon^{-T}}{(v+\beta)^2}(v - \alpha) = RT,$$

traduit, mieux que celles de Clausius et de Van der Waals, les résultats numériques expérimentaux, dans des limites assez étendues de température et de pression.

Quoique la formule de Van der Vaals ne soit vérifiée par l'expérience que dans des limites assez restreintes, son importance a été considérable à cause des résultats auxquels elle a conduit et sur lesquels je reviendrai plus loin.

Sans insister sur la forme de cette relation, je ferai remarquer d'abord que, dans la formule de Van der Waals, le terme α dit covolume n'a point précisément le même sens que j'ai attribué ci-dessus à la même expression; le terme $\frac{m}{v^2}$, dit pression interne, représente l'action des forces intermoléculaires, agissant pour diminuer le volume, comme le ferait une pression extérieure numériquement égale; ce terme, dans toutes les formules employées jusqu'ici, a toujours été considéré comme essentiellement positif, c'est-à-dire qu'il répond à une attraction des molécules tendant à diminuer le volume.

Pressions intérieures négatives.

J'ai été conduit à substituer à ce terme la fonction

$$\pi = T\frac{dp}{dt} - p,$$

déduite des formules fondamentales de la thermodynamique qui peut être considérée comme représentant également les actions intermoléculaires, puisque multipliée par la variation du volume elle donne le travail intérieur, de même que la pression extérieure multipliée par cette même variation de volume donne le travail extérieur.

L'étude de cette fonction, déduite des données numériques de mes recherches, m'a montré qu'elle devient négative pour une réduction suffisante du volume; elle suit les lois suivantes :

1° *La pression intérieure varie extrêmement peu pour un volume donné, avec la pression ou la température; elle serait rigoureusement fonction du volume seul, si le coefficient de pression ne dépendait lui-même rigoureusement que de ce volume.*

2° *D'abord sensiblement nulle pour les volumes considérables (gaz parfaits), la pression intérieure croît quand le volume diminue, passe par un maximum, décroît, s'annule et prend des valeurs négatives de plus en plus considérables.*

3° *Au moment où la pression intérieure s'annule avant de devenir négative, le coefficient de dilatation sous volume constant, qui passe aussi par un maximum, reprend la valeur qu'il a quand le fluide est sensiblement gaz parfait, et par suite la pression intérieure nulle aussi.*

Dans les limites expérimentales de mes recherches, l'évolution du phénomène n'est complète que pour l'hydrogène. Pour ce gaz la pression intérieure prend sa valeur maxima positive, qui est de 16 atmosphères, quand la pression à zéro est d'à peu près 400 atmosphères; elle s'annule vers 750 atmosphères à la même température et devient égale à 580 atmosphères (négativement) sous une pression extérieure de 2800 atmosphères.

Pour les autres gaz, les pressions intérieures sont plus considérables; pour l'acide carbonique par exemple, elle a à peine atteint son maximum vers 1000 atmosphères, et sa valeur (encore positive) est de près de 3000 atmosphères.

La substitution de cette pression intérieure, au terme correspondant des formules caractéristiques, m'a conduit à substituer au covolume fixe un covolume variable, fonction du volume et tendant vers une limite fixe, quand celui-ci décroît indéfiniment. La relation à laquelle je suis arrivé est la suivante :

$$\left(p + A\,\frac{v - \varepsilon}{v^m}\right)\left(v - [\alpha - B\,(v - \alpha)^n]\right) = RT.$$

Je n'ai fait le calcul des coefficients que pour le cas de l'hydrogène $\left(A = 0{,}000506,\ m = 3,\ n = \frac{1}{2},\ B = 0{,}0077,\ \alpha = 0{,}0004\right)$ et suis arrivé ainsi à bien représenter les données expérimentales

dans les limites de température et de pression que comportent mes expériences.

La loi des états correspondants.

Quelle que soit la forme adoptée pour la relation $\varphi(pvt) = 0$, si les pressions, les volumes et les températures sont pour les divers corps rapportés aux mêmes unités, les constantes qu'elle contient varient d'un corps à l'autre, et doivent pour chacun d'eux être déterminées au moyen des données expérimentales qui lui sont propres. Or, Van der Waals a montré que si on impose à son équation les conditions que les pressions, les volumes et les températures soient exprimés en prenant pour unités les valeurs critiques correspondantes, les trois constantes spécifiques disparaissent, on arrive à une relation applicable à tous les fluides et qui est la suivante :

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8t;$$

elle porte le nom de caractéristique réduite de Van der Waals.

On appelle états correspondants de plusieurs corps ceux pour lesquels les valeurs numériques de p, v et t exprimées, en prenant pour unités les données critiques, c'est-à-dire les valeurs de p, v et t de la réduite, sont égales.

Ce résultat se présente tout d'abord comme une propriété purement algébrique de la fonction caractéristique adoptée par Van der Waals, et provient uniquement de ce fait que les coefficients α, m, R y sont en nombre égal à celui des variables. Du reste, il n'est point nécessaire pour arriver au même résultat de prendre comme unités les valeurs de p, v et t critiques, il suffit de prendre comme unités pour chaque corps les valeurs de ces quantités à des points correspondants; ces remarques ont déjà été faites, notamment par M. P. Curie et par M. G. Meslin.

Dans tous les cas, comme la fonction caractéristique de Van der Waals ne représente les données expérimentales qu'imparfaitement et dans des limites très restreintes, rien ne prouve à priori qu'une propriété purement algébrique de cette fonction soit une loi de la nature ; il peut se faire que la relation qui repré-

senterait exactement ces données, jouisse de la même propriété, mais rien n'autorise à l'affirmer, aussi Van der Waals a-t-il le premier tenté des vérifications numériques de sa loi, en se servant des données expérimentales, extrêmement restreintes du reste, que la science possédait à cette époque. Depuis lors, des travaux expérimentaux considérables ont été entrepris dans cette voie, surtout par M. W. Ramsay. M. S. Young et M. Thomas et aussi par M. Mathias et plusieurs autres physiciens, et, quoique les savants soient loin d'être d'accord aujourd'hui, relativement au degré de généralité de la loi énoncée par Van der Waals, personne ne saurait contester l'importance de l'idée féconde à laquelle il a été conduit par une sorte d'intuition qu'on ne saurait trop admirer. Il faut se rappeler qu'à plusieurs reprises l'idée d'établir des relations entre les propriétés des divers corps pris dans des états qu'on appelait souvent *comparables*, s'est présentée à l'esprit des savants ; c'est ainsi que Dalton avait énoncé cette règle, que : les liquides avaient des tensions de vapeurs égales à des températures également éloignées de leur point d'ébullition. On pourrait encore citer la loi de Kopp, relative aux combinaisons organiques, la loi de Trougthon relative aux chaleurs latentes ; la considération des lois limites relatives à l'état idéal de gaz parfait et à l'état d'extrême condensation sur lesquelles j'ai insisté plus haut, du reste mieux définies, rentre dans le même ordre d'idées.

La loi de Van der Waals apparaît donc comme la forme rationnelle de ces conceptions plus ou moins vagues, les états comparables sont les états correspondants.

A la vérité, ainsi que je le disais plus haut, l'interprétation de la loi de Van der Waals, son degré de généralité divisent encore les savants, malgré les recherches nombreuses des physiciens, des chimistes et des analystes, parmi lesquels il convient de citer celles de M. L. Natanson.

On a d'abord cru la loi générale (malgré la difficulté que peuvent présenter des cas, comme par exemple, celui du maximum de densité de l'eau) il paraît démontré aujourd'hui, notamment par les recherches de M. W. Ramsay et de M. S. Young, que la loi n'est applicable que par groupes; les recherches de M. Mathias, celles de M. Darzens, relatives à l'entropie molécu-

laire, et aux chaleurs latentes de vaporisation conduisent au même résultat. Mais ces considérations, bien loin de diminuer l'intérêt de la découverte de Van der Waals, sont bien plutôt de nature à en augmenter l'importance en faisant d'elle un instrument de classement.

Par suite, il importe, dans tous les cas, de posséder une méthode, permettant de vérifier avec sûreté si plusieurs corps donnés suivent entre eux la loi de Van der Waals. Les vérifications qui ont été faites jusqu'à ces derniers temps ont porté sur les densités de liquide et de vapeur à saturation et les tensions maxima, elles ne se rapportent donc qu'à des limites très restreintes de pression et souvent de température; elles ont de plus, en général, le grave défaut d'être basées sur la connaissance des constantes critiques, dont la détermination présente le plus de difficultés et par suite le plus d'incertitudes. La méthode suivante, que j'ai proposée récemment, est indépendante de la valeur des données critiques; elle est également indépendante de la forme de l'équation caractéristique; elle s'applique, d'un seul coup, à tout un ensemble de données expérimentales dans des limites quelconques de température et de pression, enfin, elle permet de déterminer simplement les constantes critiques pour toutes les substances, suivant la loi des états correspondants, si ces constantes sont pour l'une d'elles connues avec exactitude.

Méthode de ***déformation et superposition de réseaux.***

J'interprète ainsi qu'il suit la loi des états correspondants :

Si les réseaux d'isothermes de deux substances quelconques ont été construits à une même échelle, les valeurs numériques des volumes et des pressions étant estimées, en prenant pour unités les constantes critiques, les deux réseaux devront pouvoir coïncider; leur superposition devra présenter, quant à l'ordre et à la forme des isothermes, l'apparence d'un réseau fourni par une substance unique.

Par suite, étant donnés les réseaux de deux substances, tracés à des échelles quelconques, comme un changement d'unités revient à un changement d'échelle sur les axes de coordonnées, on devra

toujours pouvoir rendre l'un des réseaux semblable à l'autre par une extension ou un raccourcissement, suivant l'un des axes ; il suffira alors d'agrandir ou de diminuer ce réseau tout en le conservant semblable à lui-même pour que sa coïncidence avec le premier puisse avoir lieu.

Les essais de coïncidence ont été faits avec de très petits

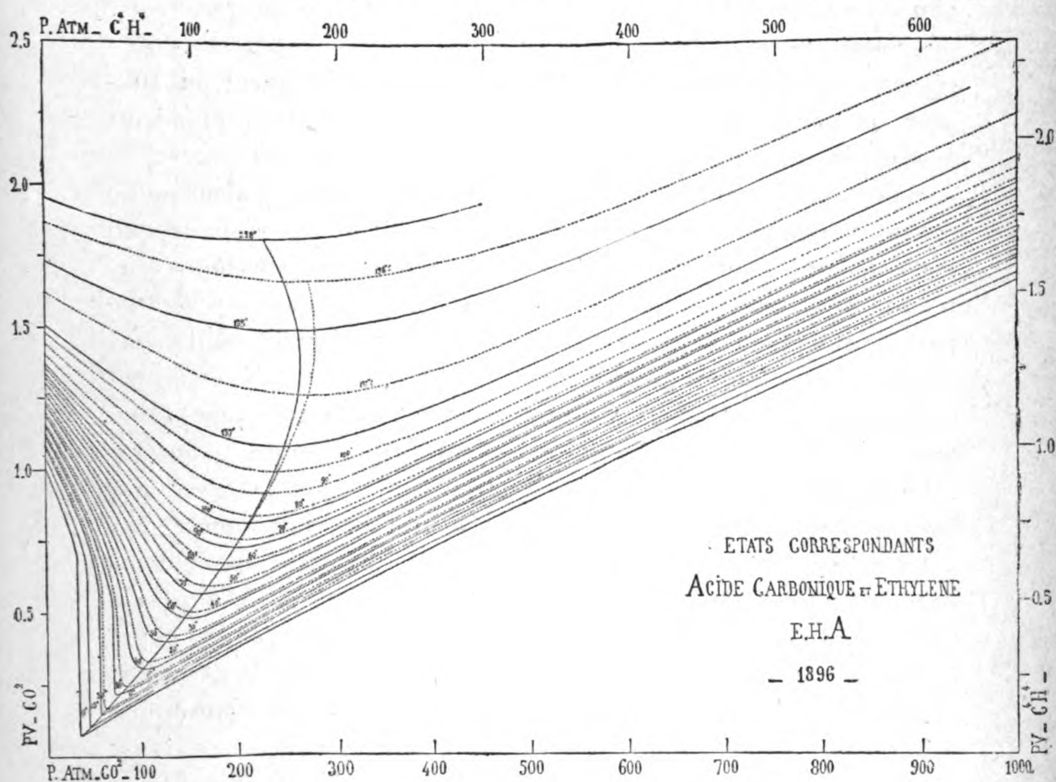


Fig. 4. — Acide carbonique et éthylène.

réseaux transparents sur verre (de $0^{m},01$ à $0^{m},02$ de côté), reproductions photographiques de tracés graphiques de grandeur convenable.

On projetait l'un de ces clichés sur l'autre en même temps qu'on produisait l'équivalent de sa contraction suivant un axe, par sa rotation autour de l'autre, et qu'on faisait varier les dimensions de sa projection sur le premier cliché en faisant varier leurs distances à l'objectif de projection ; on apprécie la coïncidence au moyen d'un oculaire convenablement disposé. Ces opérations se

font sans difficulté au moyen de dispositifs assez simples montés sur un banc d'optique.

Les échelles portées par les axes des réseaux permettent de reproduire ensuite exactement par un graphique l'ensemble de la superposition.

Strictement, la projection doit être faite en lumière parallèle afin de ne pas déformer l'angle des axes du réseau projeté; c'est pour réaliser sensiblement cette condition que j'ai opéré avec des réseaux extrêmement petits et un objectif à long foyer; au surplus on serait toujours averti de toute déformation quand on produit la superposition des axes de coordonnées.

Malheureusement, les données numériques nécessaires pour ces expériences sont peu nombreuses; parmi les réseaux que j'ai construits, ceux de l'acide carbonique et de l'éthylène seulement sont tracés dans des régions correspondantes; d'autre part, l'intérêt qu'ils présentent est considérable parce qu'il srenferment la région du point critique.

La figure 4 ci-dessus montre le résultat auquel je suis arrivé avec ces deux gaz, la limite des pressions pour l'acide carbonique est 1 000 atmosphères et celle des températures 258°. On voit que l'ensemble est réellement celui du réseau d'un gaz unique.

La figure 5 montre le résultat d'essais analogues pour comparer au réseau de l'acide carbonique des isothermes relatives à l'éther (de 150° à 280°) dues à MM. W. Ramsay et S. Young, et les isothermes relatives à l'air (de 0° à — 150°) dues à M. Witkowski.

Malheureusement les limites de pressions de ces isothermes sont beaucoup trop restreintes ainsi qu'on le voit, ce qui est d'autant plus regrettable que la différence considérable des températures critiques rendait le cas particulièrement intéressant.

On voit que la coïncidence des parties communes aux trois réseaux est satisfaisante sans cependant être aussi remarquable que dans le cas de la figure précédente.

Il ne faut pas se dissimuler du reste que la coïncidence est ici beaucoup plus facile à obtenir que si les réseaux de l'éther et de l'air atteignaient des pressions aussi considérables que celui de l'acide carbonique. J'ai des raisons tirées de l'application de la loi des états correspondant aux pressions intérieures pour croire que c'est à cette circonstance qu'est due la coïncidence approchée de l'air et

que si le réseau de ce gaz était plus complet on n'arriverait point

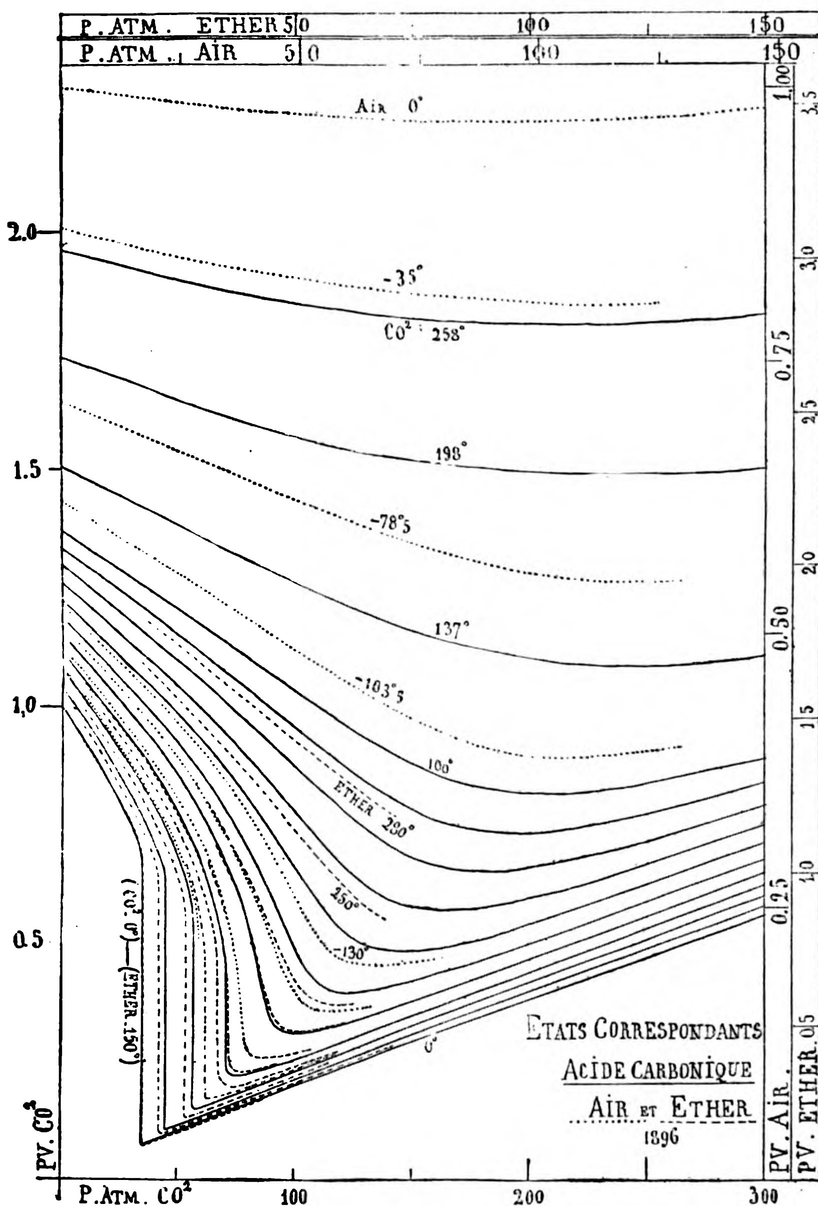


Fig. 5. — Acide carbonique, air et éther.

à obtenir une coïncidence satisfaisante, c'est-à-dire que ce gaz n'appartient pas au même groupe que l'acide carbonique; on

remarquera du reste que le cas se trouve compliqué ici de ce fait que l'air est un mélange. Des considérations analogues me porteraient à croire qu'au contraire la coïncidence avec l'éther est possible, on voit du reste que, pour ce corps, les parties quasi rectilignes qui sont à droite des ordonnées minima semblent bien s'engager dans la direction voulue, pour l'air les parties correspondantes sont à peine amorcées.

Détermination des constantes critiques.

Pendant la superposition des réseaux les points critiques doivent coïncider; cette remarque fournit de suite une méthode pour déterminer les éléments critiques (et en général les éléments de points correspondants quelconques) des divers corps d'un même groupe au moyen de ceux de l'un d'eux; les échelles portées par les réseaux fournissent tous les éléments nécessaires aux calculs; il faut bien avoir soin de tenir compte des poids de chaque corps auxquels se rapportent les volumes inscrits aux tableaux ayant servi à la construction des graphiques, dans mes expériences ces poids pour les différents corps étaient entre eux dans le rapport des poids moléculaires. Le tableau suivant résume les résultats auxquels je suis arrivé en partant des éléments critiques de l'acide carbonique que j'ai déterminés avec le plus grand soin :

	Acide carbonique.	Ethylène.	Ether.	Air.
Température critique.	31°,35	8°,8	195°	140°,7
Pression critique....	$72^{atm},9$	$48^{atm},5$	$36^{atm},5$	$35^{atm},9$
Densité critique..... (Rapportées à l'eau.)	0,464	0,212	0,253	0,344

Il faut remarquer que le groupe de constantes obtenue ainsi par une coïncidence est fonction de toutes les parties du réseau et non point particulièrement de celles qui avoisinent le point critique; il est même rationnel de ne point se préoccuper outre mesure de la coïncidence des isothermes trop rapprochées de ce point, mais bien plutôt de celles qui l'encadrent d'un peu plus loin, dont la détermination présente moins de difficultés.

M. Raveau a proposé une modification ingénieuse de l'application du principe de déformation et superposition des réseaux;

il a remarqué que les changements d'unités correspondant à une extension ou une contraction sur chaque axe, se traduiraient, si au lieu de prendre les volumes et les pressions on prenait leurs logarithmes pour construire les réseaux, par l'addition d'une longueur constante sur chacun de ces axes (puisque par exemple : $\log Cv = \log v + \log C = \log v +$ constante).

Par suite pour deux corps auxquels s'applique la loi de Van der Waals, les réseaux ainsi construits devront pouvoir être amenés à la coïncidence par de simples translations de l'un d'eux parallèlement aux axes, l'autre restant fixe ; il suffit alors d'opérer par transparence en plaçant les deux graphiques l'un sur l'autre. Le seul reproche qu'on puisse faire à cette manière d'opérer, très commode du reste, c'est que sa sensibilité est inégalement répartie dans les différentes régions des réseaux ; en effet, la différence des logarithmes étant la même entre 1 et 10, 10 et 100, 100 et 1 000, etc., les isothermes vont soit en se resserrant, soit en se contractant rapidement, ce qui équivaut à une diminution de sensibilité ou d'exactitude des données expérimentales.

Cependant, M. Raveau est arrivé en comparant ainsi l'acide carbonique et l'éthylène à des résultats identiques à ceux que j'ai donnés plus haut.

Relation $\frac{pv}{T}$ *= constante.*

M. S. Young en comparant les tensions des vapeurs de divers corps à des températures correspondantes, en faisant intervenir les températures d'ébullition sous des pressions faibles et en supposant aux vapeurs saturées les propriétés des gaz parfaits est arrivé à la loi suivante :

A des températures correspondantes, le produit de la tension d'une vapeur saturée par son volume spécifique, divisé par la température absolue donne un quotient le même pour les différents corps.

Les variables sont exprimées ici pour tous les corps au moyen des mêmes unités.

La méthode de superposition des réseaux permet de démontrer et de généraliser facilement ce résultat. En effet : soient sur les isothermes de deux corps quelconques à des températures abso-

lues T et T′ deux points A et B pris sur la première et deux points correspondants A′ et B′ sur la seconde; soient $(pv)_A$, $(pv)_B$, $(p'v')_{A'}$, $(pv)_{B'}$, les ordonnées de ces quatre points; supposons que les pressions p et p' relatives aux points correspondants A et B soient extrêmement faibles.

Les ordonnées de A et de B multipliées par un même facteur, convenablement choisi devront devenir égales aux ordonnées de A′ et de B′, puisqu'en multipliant ensuite les pressions p et p' par un second facteur convenable, les deux points correspondants A et A′ devront coïncider ainsi que B et B′.

On doit donc avoir :

$$\frac{(pv)_A}{(p'v')_{A'}} = \frac{(pv)_B}{(p'v')_{B'}}.$$

Or, d'après le choix des pressions correspondantes, les ordonnées $(pv)_A$ et $(p'v')_{A'}$ peuvent être considérées comme superposées à l'ordonnée initiale et du reste, comme appartenant à un corps unique; elles sont donc proportionnelles aux températures absolues T et T′, si elles sont égales pour une même pression et un même volume des corps choisis, c'est-à-dire si elles se rapportent pour chaque corps au poids moléculaire.

On aura donc :

$$\frac{(pv)_B}{(p'v')_{B'}} = \frac{T}{T'},$$

soit en général $\frac{pv}{T}$ = constante, v étant le volume moléculaire.

La loi de S. Young ne s'applique donc pas seulement aux tensions maxima (et par suite aux points critiques comme limite), elle est vraie pour deux points correspondants quelconques, il n'est nécessaire pour le démontrer d'aucune hypothèse relativement aux lois suivies par les vapeurs saturées.

La loi de Van der Waals a été le point de départ de recherches nombreuses relatives non seulement aux états correspondants proprement dits, mais encore à diverses questions qui s'y trouvent liées plus ou moins directement par des considérations relatives aux données critiques ; ne pouvant ici que rester dans les généralités c'est bien à regret que je ne puis que mentionner des travaux très intéressants dus à M. Ph. Guye, à M. Natanson, à M. Najdedin, à M. Mathias et à plusieurs autres savants.

Pour en revenir à l'idée des états correspondants proprement dits, je ferai remarquer que la méthode de superposition des réseaux telle que je l'ai décrite ci-dessus ne porte que sur les variables p, v, t; or, des lois de correspondance existent aussi entre ces variables et les divers coefficients, tels que les coefficients de compressibilité et de dilatation, les chaleurs latentes de vaporisation, etc., etc. Van der Waals et après lui d'autres savants ont cherché au moyen d'artifices de calcul spéciaux à chaque cas particulier les relations algébriques exprimant plusieurs de ces lois; je vais montrer qu'on peut, au moyen de considérations d'une extrême simplicité relatives seulement aux propriétés des fonctions homogènes, arriver à une règle générale permettant d'écrire *à priori* toutes les formes sous lesquelles ces relations peuvent être présentées.

Les coefficients en question sont des fonctions homogènes de p, v, t, par exemple la chaleur latente de vaporisation est une fonction homogène de dimensions $p\,v$, le coefficient angulaire des isothermes est homogène en v, etc. Ceci étant, soient :

$$C = f(pvt), \qquad C' = f(p'v't'),$$

Les valeurs d'un coefficient pour deux points correspondants (pvt) et $(p'v't')$ de deux corps, et soient $p^m v^n t^s$ ses dimensions.

On pourra écrire, puisque $f(pvt)$ est homogène :

$$f\left(\frac{p}{p_1}\,\frac{v}{v_1}\,\frac{t}{t_1}\right) = \frac{f(pvt)}{p_1^m v_1^n t_1^s}, \qquad f\left(\frac{p'}{p'_1}\,\frac{v'}{v'_1}\,\frac{t'}{t'_1}\right) = \frac{f(p'v't')}{p'^m v'^n t'^s}.$$

Les indices 1 se rapportent à deux autres points correspondants, *par exemple les points critiques*. On aura donc :

$$\frac{p}{p_1} = \frac{p'}{p'_1} \dots \text{etc.},$$

$$f\left(\frac{p}{p_1}\,\frac{v}{v_1}\,\frac{t}{t_1}\right) = f\left(\frac{p'}{p'_1}\,\frac{v'}{v'_1}\,\frac{t'}{t'_1}\right).$$

et par suite :

$$\frac{f(pvt)}{f(p'v't')} = \frac{C}{C'} = \frac{p^m v^n t^s}{p'^m v'^n t'^s},$$

Un artifice analogue, en partant de :

$$C_1 = f(p_1 v_1 t_1) = f\left(\frac{p}{\frac{p}{p_1}} \frac{v}{\frac{v}{v_1}} \frac{t}{\frac{t}{t'_1}}\right),$$

conduit à :

$$\frac{C}{C'} = \frac{C_1}{C'_1},$$

Comme du reste les indices 1 se rapportent à deux points correspondants quelconques, on peut les rapporter aux points pvt et $p'v't'$ eux-mêmes. On aura donc finalement :

$$\frac{C}{C'} = \frac{C_1}{C'_1} = \frac{p_1{}^m v_1{}^n t_1{}^s}{p'_1{}^m v'_1{}^n t'_1{}^s} = \frac{p^m v^n t^s}{p'^m v'^n t'^s}.$$

On pourra enfin modifier ces relations en tenant compte de celle démontrée ci-dessus :

$$\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'} \text{ (A).}$$

Exemples :

Soit la chaleur latente moléculaire de vaporisation

$$\lambda = AT\,(u' - u)\,\frac{dp}{dt},$$

dont les dimensions sont pv.

On pourra écrire de suite en tenant compte de A :

$$\frac{\lambda}{\lambda_1} = \frac{p_1 v_1}{p'_1 v'_1} = \frac{pv}{p'v'} = \frac{T_1}{T'_1} = \frac{T}{T'}.$$

Les deux formes :

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{T_1}{T'_1} \quad \text{et} \quad \frac{\lambda}{\lambda_2} = \frac{T}{T'},$$

sont : la première, la relation bien connue de Van der Waals, la seconde celle à laquelle est arrivé M. Darzens dans un récent travail.

Soit le coefficient de dilatation sous pression constante :

$$\alpha = \frac{1}{v}\,\frac{dv}{dt} \quad \text{de dimension} \quad \frac{1}{T}.$$

On écrira de suite en tenant compte de A :

$$\frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{T'_1}{T_1} = \frac{T'}{T} = \frac{\alpha_1}{\alpha'_1} = \frac{p'_1 v'_1}{p_1 v_1} = \dots$$

La première de ces relations a été donnée par Van der Waals.

Le coefficient de dilatation sous volume constant β qui a aussi pour dimension T conduirait au même résultat et par suite on a :

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\beta}{\beta'}.$$

Le coefficient de compressibilité cubique μ donne de suite

$$\frac{\mu}{\mu'} = \frac{\mu_1}{\mu'_1} = \frac{p'_1}{p_1} = \frac{p'}{p} = \frac{T_1 V'_1}{T'_1 V'_1} = \frac{TV'}{T'V}.$$

La différence des deux chaleurs spécifiques des gaz qui a pour dimensions $\frac{pv}{V}$ donne :

$$\frac{C - c}{C' - c'} = \frac{C_1 - v_1}{C'_1 - c'_1} = \frac{pv}{T} \frac{T'}{p'v'} = 1 \text{ (d'après A)}$$

On obtiendrait de même les relations se rapportant aux coefficients angulaires des isothermes, aux pressions intérieures, etc.

D'après cela, les quantités de chaleur ne seront évidemment pas, en général, susceptibles de suivre la loi de Van der Waals, puisqu'elles ne sont point exprimables en fonction de pvt, autrement dit puisque dq n'est point une différentielle exacte ; mais $\frac{dq}{T}$ est une différentielle exacte, on conçoit donc que les variations de l'entropie puissent suivre la loi des états correspondants en même temps que les autres fonctions dont il vient d'être question, c'est en effet ce que M. Darzens a montré récemment par des considérations toutes différentes, pour les corps entre les chaleurs spécifiques desquels il existe des rapports déterminés, c'est-à-dire à la condition de former des groupes.

SOMMAIRES

Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris.

N° 16. 20 *avril* 1897. — Raoult (F.-M.) : **Détails sur la méthode suivie dans les recherches cryoscopiques précises.** — Baubigny (H.) et Rivals (P.) : **Sur la séparation du chlore et du brome.** — Pinerua (E.) : **Séparation du nickel d'avec le cobalt et le fer, et du cobalt d'avec l'aluminium.** — Gaudet (C.) adresse une note relative à un nouveau **modèle de pile à gaze, pouvant servir d'accumulateur.** — N° 17. 26 *avril* 1897. — Girard (Aimé) : **Recherches sur la composition des blés et sur leur analyse.** — Raoult (F.-M.) : **Influence de la surfusion sur le point de congélation des dissolutions de chlorure de sodium et d'alcool.** — Granger (A.) : **Sur le biphosphure d'argent.** — Cloez (Ch.) : **Sur la nitrosométhyldiphénylamine.** — N° 18. 3 *mai*. — Girard (Aimé) : **Recherches sur la composition des blés et sur leur analyse.** — Bach (A.) : **Du rôle des peroxydes dans les phénomènes d'oxydation lente.** — Baubigny (H.) et Rivals (P.) : **Etude de l'action du permanganate de potassium sur le bromure cuivrique.** — Charpy (Georges) : **Sur la constitution des alliages métalliques.** — Lévy (Albert) et Marboutin (Félix) : **Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer.** — Tombeck (D.) : **Sur les combinaisons des sels métalliques avec les bases organiques.** — Jarry (R.) : **Sur une combinaison de chlorure d'argent et de monométhylamine.** — Aguiar (Alberto d') et Wenceslau da Silva : **Sur la recherche du jaune de naphtol S et des colorants analogues dans les vins blancs et dans les liqueurs.** — Fleurent (E.) : **Sur la détermination de la composition immédiate du gluten des farines de blé.** — Roos (L.) et Chabert (F.) adressent une Note intitulée : « **Influence de la température des fermentations sur la teneur en azote des vins.** » — N° 19. 10 *mai* 1897. — Berthelot et Vieille : **Sur les dissolutions d'acétylène et sur leurs propriétés explosives.** — Id. : **Remarques sur la décomposition explosive des dissolutions d'acétylène.** — Id. : **Sur quelques conditions de propagation de la décomposition de l'acétylène pur.** — Aignan (A.) : **Sur la solubilité des liquides.** — Tassilly : **Sels basiques de cadmium.** — Rodriguez Mourelo (José) : **Recherches sur le sulfure de strontium et méthode pour l'obtenir très phosphorescent.** — Matignon (Camille) : **Etude thermique des acétylènes mono et disodés.** — Prunier (L.) : **Contribution à l'étude de la préparation de l'éther ordinaire.** — Causse (H.) : **Action de l'hydrate de chloral sur la phénylhydrazine. Diphénylglyoxazol et ses dérivés.** — Bertrand (Gabriel) : **Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase.** — Lapicque (Louis) : **Expériences montrant que le foie détruit l'hémoglobine dissoute et qu'il en garde le fer.** — Balland : **Sur l'orge.** — Dumont (J.) : **Sur la dialyse des humates alcalins.** — Bouffard rappelle à l'Académie ses « **Observations sur quelques propriétés de l'oxydase des vins** ». — Da Cruz Magalhaes (Antonio José) adresse une Note ayant pour titre : « **Recherche du caramel. Confusion possible avec les couleurs dérivées de la houille.** » — N° 20. 17 *mai*. — Le Chatelier (H.) : **Sur le borate de lithine.** — Osmond : **Sur les alliages du groupe argent-cuivre.** — Lémal (Léon) : **Recherches sur la coloration des verres par la pénétration directe des métaux ou sels métalliques.** — Gautier (Armand) : **Remarques au sujet de la**

Communication de M. *Lémal*. — Besson (A.) : Action de l'eau sur le chlorure de phosphoryle. — Cazeneuve (P.) et Moreau : Sur quelques urées symétriques aromatiques nouvelles. — Lauth (Charles) : Sur les amidines, amidées. — Gerber (C.) : Rôle des tanins dans les plantes et plus particulièrement dans les fruits. — N° 21. 24 *mai*. — Berthelot : Outils et armes de l'âge du cuivre en Egypte : procédés de fabrication. Nouvelles recherches. — Id. : Sur divers liquides contenus dans des vases antiques. — Gautier (Armand) et Hélier (H.) : Action de la lumière sur les mélanges de gaz dont elle provoque la combinaison, en particulier sur les mélanges de chlore et d'hydrogène. — Gréhant (N.) : Nouveau perfectionnement du grisoumètre. — Id. : La surface extérieure de la fonte portée au rouge transforme l'acide carbonique en oxyde de carbone. — Sarrazin adresse un rapport relatif à une liane à gutta-percha. — Meunier (J.) : Sur la précipitation du sulfure de zinc pour le dosage de ce métal. — De Forcrand : Remarques relatives à la chaleur de formation des acétylènes sodés. — Varet (Raoul) : Nouvelles combinaisons de la pyridine, de la pipéridine et de la quinoléine avec les sels métalliques. — Freundler (P.) : Sur la préparation du furfurane. — Œchsner de Conick : Solubilité de l'ecgonine. — Gerber (C.) : Etude comparée des quotients d'acides et des quotients de fermentation observés pendant la maturation des fruits. — Barillot (Ernest) : Sur la dénaturation de l'alcool. — Gaudet adresse une note sur la formation de l'acide acétique dans une pile à gaz.

Journal de la Société physico-chimique russe.

N° 3. — I. Gustavson (G.) : Mme Véra Bogdanovska-Popova (nécrologie). — Charitschkoff (C.) : Sur la chimie de la formation de la naphte. — Ipatieff (W.) : Sur la structure et la synthèse de l'isoprène. — Bogorodsky (A.) : Sur les hydrates de l'iodure de lithium. — Tanatar (S.) et (Pisarjewsky (L.) : Etude thermochimique de quelques réactions en dissolution alcoolique. — Rogoff (M.) : Sur la structure des éthers composés de l'acide phtalique et de l'acide succinique. — Menschutkin (N.) : Sur une réaction pour différencier les alcools primaires, secondaires et tertiaires. — Sabanejeff (A.) : Sur la non-existence de l'acide wolframique colloïdal. — Chrustchoff (C.) : Sur les terres de la monacite. — Ginsberg (A.) : Action de l'anhydride acétique sur les alcools tertiaires cycliques. — Mamontoff (W.) : Sur les éthers simples contenant des radicaux tertiaires. — Wolkoff (A.) : Sur le poids de la cendre des filtres. — Kijner (N.) : Sur la structure du hexahydrobenzol. — Dain (G.) : Action du zinc et de l'éther bromisovalérianique, sur l'aldéhyde benzoïque. — Dain (G.) : Action du zinc et de l'éther brompropionique sur l'aldéhyde benzoïque. — Dain (G.) : Sur la formation de l'acide α-méthylcinnamique. — Dain (G.) : Oxydation de l'acide phényloxypivalique. — Tanatar (S.) : Sur le succinate d'hydroxylamine. — Lidoff (A.) : Sur la quantité de l'azote dans la graisse de laine. — Lidoff (A.) : Sur la réduction des graisses nitrées. — Tchernik (G.) : Sur la nature des gaz, obtenus des deux minéraux céritiques de Caucase. — Kondakoff (I.) et Gorbounoff (Th.) : Sur la transformation isomérique du dihydrocarvone en carvenone et sur un nouveau procédé d'obtention du tétrahydrocarveol. — II. Bogaïewski (L.) : Sur les équations servant à exprimer la tension des vapeurs saturées.

Bulletin de la Société française de Photographie.

N° 8. 15 *avril* 1897. — Lenoir : savon du photographe. — Colson : Communication sur l'augmentation du rendement lumineux dans la chambre noire. — Ginsberg : Sur le télé-objectif. — Yves et Niewenglowski : Sur l'emploi des trames. — Colson : Augmentation du rendement de la plaque photographique dans la chambre noire. — Gaumont : perfectionnements apportés aux *Foldings-Cameras*. — Gravier : Nouvelle cuvette l'*inversable* de M. Lambert. — N° 9 1er *mai* 1897. — Marey : Nouvelles modifications du chronophotographe. — Vidal : Le chromoscope Nachet. —

Graby : Positifs instantanés en deux teintes. — Rollin : Essai du sulfite de soude. — Rollin : Nouveau révélateur. — Photographie des préparations microscopiques d'entomologie. — Procédé émail. — Moyen d'empêcher le halo. — Kastner : Restauration du papier au charbon. — Cramer : Développement. — Moyen d'enlever la couche de gélatinobromure. — Restauration des plaques voilées. — Fleck : Noircissement du cuivre. — Schœnfelder et Kehle : Impression et virages simultanés. — N° 10. 15 *mai* 1897. — Carpentier : Amplificateur universel. — Perrigot : Sur la lumière noire. — Lumière frères et Seyewetz : La diamidorésorcine comme révélateur. — Chevalier : Epreuves polychromes typographiques. — Mussat : Sur les épreuves positives sur papier au gélatinobromure. — Mercier : Sel iodé. — Gravier : Coloration des surfaces sensibles. — Pasquier et Marin : Jumelle pelliculaire. — Colson : Action du zinc sur les plaques photographiques. — Féry : Sur la théorie des réseaux pour l'obtention des clichés tramés. — Marie et Ribaut : Epreuves radiographiques stéoroscopiques. — Cazes : Stéréoscope à 4 miroirs. Richards : Virage des épreuves au bromure d'argent. — Cuvettes en fer-blanc. Réducteur des épreuves au chlorure d'argent. — Hadliczka : Virage bleu pour papier à la celloïdine.

Bulletin de la Société chimique de Paris.

N° 8. 10 *avril* 1897. — Aguiar (Alberto d') et Wenceslau da Silva : Sur la recherche des colorants de la houille dans les vins blancs et la différence de ces colorants avec les couleurs du caramel. — Nicloux : Sur le dosage de petites quantités de glycérine. — Reychler (A.) : Contribution à l'étude des réactions tinctoriales. — Tommasi (D.) : Sur la loi des constantes thermiques. — Tommasi (D.) : Remarques relatives à la note de M. Sanderens, intitulée : « Recherches sur les précipitations métalliques. » — Vignon (Léo) : Sur une cause d'oxydation des filés or faux. — N° 9, 5 *mai* 1897. — Belugou (G.) : Action du chromate de strontium sur le chlorure mercurique. — Bourgeois (Léon) : Sur le rendement de la transformation des carbonates d'ammonium en urée. — Causse (H.) : Benzilidènes-diphényl hydrazine et leurs dérivés, transformation de ces composés en dibenzylidène-diphényl-tétrazol. — Charabot (Eugène) : Recherches sur l'essence de géranium. — Imbert (H.) et Belugou (G.) : Action du chromate de strontium sur le chlorure mercurique. — Mermet (A.) : Sur une réaction de l'oxyde de carbone. Rawitzer (J.) : Essais de préparation de l'$\alpha\alpha\beta$-triphényléthane. — Rousset (L.) : Sur l'essence de bois de cèdre. — N° 10, 20 *mai* 1897, — Cazeneuve (F.) : Sur le ferment soluble oxydant de la casse des vins. — Collet (A.) : Action du chlorure de chloracétyle sur quelques hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium. — Franck (Léon) : Formation des sulfures métalliques par des influences mécaniques. — Lefèvre (Léon) : Sur la réaction de Schiff appliquée à la fuchsine acide. — Passy (Jacques) : Sur l'essence de petit grain. — Passy (Jacques) : Sur un nouveau mode d'obtention du parfum des fleurs. — Reychler (A.) : Sur quelques dérivés de l'aldéhyde anisique. — Reychler (A) : Contribution à l'étude de la coumarime. — Rosenstiehl (A.) : De la solubilité de la matière colorante rouge des vins et de la stérilisation des moûts de fruits. — Stoklasa (Jules) : Etude sur la chlorophylle. — Suais : Produits de l'action du benyhydrol diamidé et tétraméthylé sur les acides sulfaniliques para et méta. — Tanret (C.) : Action des acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique et phosphorique étendus sur les nitrates en présence de l'éther

Revue de Chimie industrielle.

Avril 1897. — Deuxième congrès de chimie appliquée (*suite*). — Essais et titrages des dérivés tartriques du vin. — Wolff (Jules) : Préparation des métaux pour le polissage et le nickelage. — Truchot (P.) : Industrie des vernis : fabrication de

résinates et linoléates métalliques. — BARON (Charles) : Purification de la graisse de suint. — HUMMEL : Teinture des tissus.

Journal de Pharmacie et de Chimie.

N° 7. 1er *avril*. — MOREIGNE (H.) : Considérations sur les uromètres. — GEORGES : Sur une variété d'albumine urinaire. — JÉGOU : Huile lourde de houille miscible à l'eau. — MAUPY (L.) : Dosage de la théobromine dans le cacao et le chocolat. — BOULANGER-DAUSSE (E.) : Action du gaïacol sur la germination des spores de l'*Aspergillus fumigatus*.

Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux.

Avril 1897. — BOUVIER (O.) : Ovules et suppositoires à la glycérine solidifiée. — BLAREZ (Ch.) : Recherche de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive. — CARLES (P.) : A propos de la casse des vins.

Revue générale des matières colorantes.

N° 2. 1er *mai* 1897. — NOELTING (E.) : Couleurs du triphénylméthane. — NOELTING et WEGELIN : Triazines de la chrysoïdine. — NOELTING et MEYER : Oxycétones aromatiques. — SUAIS : Couleurs solides aux alcalis. — BRANDT : Dosage de l'indigo. — SCHMID : Rongeage du rouge de nitraniline. — KNECHT : Mordants de chrome. — Oxycellulose. — KŒCHLIN (H.) : Des nitroso-phénols comme mordants des couleurs basiques. — SCHEURER : Nouvelles couleurs. — Résistance des couleurs à la lumière. — Les prédécesseurs de CHEVREUL. — PIEQUET : Livres et procédés de teinture. — LEFÈVRE (L.) : Laboratoire d'enseignement pratique de la teinture. Comités de chimie des sociétés industrielles. — Le procès des anisolines.

Photogazette.

N° 6. 25 *avril* 1897. — SAINT-FLORENT (E. DE) : Photographie des couleurs. — LAMBERT (F.-C.) : De l'éclairage du laboratoire. — MAZELS (Dr Ant.) : Les papiers en photographie.

Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin).

N° 3. 22 *février* 1897. — HUGO MICHAELIS : Robinet à gaz automatique. BRUNNER (H.) et PELET : Action de la solution de chlorure de chaux sur la phénylhydrazine. — SABANEJEFF (A.) : Sur l'isomérie de structure dans les combinaisons organiques. — TRAUBE (H.) : Sur les formes cristallisées des corps optiquement actifs. — BALBIANO (L.) : Sur les produits d'oxydation de l'acide camphorique. — COOK (Ellen-P.) : Sur la déviation optique de l'acide asparaginique en solution aqueuse. — BRÜLL (J.) et FRIEDLAENDER (P.) : Sur les dérivés de la flavone. — BAUR-THURGAU (A.) : Sur le dérivé du butyltoluol. — EMERICH SZARVASY : Sur l'action de l'alcool méthylique sur l'azoture de magnésium. — LIPP (A.) : Analyse d'une nouvelle source d'iode. — HANTZSCH (A.) et MARTIN-SINGER : Sur les produits des corps diazoïques et de l'acide benzolsulfonique. — ID. : Sur le benzoyldiazo-benzol. — TIEMANN (Ferd.) : Sur le camphre. — REVERDIN (Frédéric) : Sur une couleur jaune qui provient de la dinitrofluorescéine. — N° 4. 1897. — HANTZSCH (A.) : Composés diazoïques normaux. — NAUMANN (Alex.) et MUDFORD (F.-G.) : Sur l'action d'un mélange de chlore et de vapeur d'eau sur le carbone incandescent. — VONGERICHTEN : Sur le morphinméthylhydroxyde. — HESSE (O.) : Sur les lichens. — BAMBERGER (Eug.) : Sur la nitrosamine acylée. — ID. : et MEYENBERG (Alex.) : Sur le phénylhydrazindisulfonate de potassium. — HERZIG (J.) et SCHIFF : Sur le gaïac. — ZUNTZ (N.) et FRENTZEL (J.) : L'analyse élémentaire d'après la méthode analytique à l'aide de la bombe de Berthelot. — KAUFMANN (Victor) : Sur un analogue de l'indigo dans la série de l'indène, le diphtalyléthène. — ZELINSKY : Recherche dans la série de l'hexaméthylène. — FISCHER (Otto) et HEPP (Eduard) : Sur les

relations des bases d'azonium avec la safranine. — **Kreutz** (Félix) : Remarque au travail de **Giesel** (M.-F.) : Sur la coloration artificielle des cristaux, des sels haloïdes, des métaux alcalins par l'action de la vapeur de potassium et de sodium. — **Tiemann** (Ferd.) : Sur le camphre. — **Wallach** (O.) : Sur les composés de la série de la thuione. — **Tiemann** (Ferd.) et **Semmler** : Sur la formation de l'acide tanacétacétoncarbonique. — **Wedekind** (Edgar.) : Sur les chlorures diazoïques aromatiques réagissant sur la benzalamidoguanidine. — **Id.** : Sur une nouvelle synthène des dérivés du tétrazolphényle. — **Emmerling** (O.) : Sur la fermentation butylalcoolique. — **Id.** : Sur les champignons des moisissures. — **Wohl** (A.) : La loi de la contraction dans la dissolution du sucre dans l'eau. — **Harries** : Rectification. — N° 6, 10 *avril*. — **Schiff** (R.) et **Bertini** : Synthèse de l'éther bihydrobiacétopyrolcarbonique substitué, au moyen de l'éther oxalacétique et des bases aldéhydoaminiques. — **Krœker** (K.) : L'analyse élémentaire dans la bombe de Berthelot. — **Unger** (Oscar) : Dérivé de la benzoparathiazine. — **Kerp** (Wilhelm) : Sur une transformation des nitrites en cyanures. — **Id.** : Sur les acides amines, substitués et imide de l'acide diméthylsuccinique asymétrique. — **Partheil** (A.) et **von Broich** (H.) : Contribution à la connaissance des bases bromées de la série grasse. — **Hantzsch** (A.) : Sur l'effet des diazotates isomères sur le chlorure de benzoyle. — **Muthmann** (W.) et **Seitter** (E.) : Recherches sur l'azoture de soufre. — **Buchner** (Edouard) : Sur l'acide pseudophénylacétique. — **Schramm** (Max) : Sur l'action de l'acide bromhydrique sur le buttallylméthylcarbinol. — **Callenbach** (Johan-Anton) : Sur l'éther cyclométhylhexenoncarbonique de Hagemann et sa transformation en un isomère du camphre. — **Degner** (Otto) et **von Pechmann** (H.) : Conduite du diazométhane envers le nitramène. — **Bamberger** (Eugène) : Transformation de l'acide phénylsulfaminique. — **Herzig** : Sur la lutéoline. — **Aschan** (Ossian) : La poudre de zinc comme agent d'oxydation. — **Manasse** (O.) Sur l'oxycamphre. **Goldschmidt** (Heinrich) et **Merz** (August) : Recherches dynamiques sur la formation des couleurs azoïques. — **Liebermann** (C.) et **Voswinckel** (H.) : Sur la connaissance de la matière colorante de la cochenille. — **Liebermann** (C.) : Sur la tautomérie de l'acide orthoaldéhydique. — **Bleier** (O.) : Sur un appareil à analyser les gaz. — **Willstatter** (Richard) : Sur l'hydroecgonidène. — **Id.** : Méthylation par épuisement de l'hydrotropidène. — **Id.** : Sur l'iodométhylate d'arécoline. — Id. : Sur le débenzoltropinone. — **Freer** (C.-Paul) : Sur la constitution de quelques hydrazones. — **Haeussermann** (C.) et **Brauer** (Eugen) : Sur quelques dérivés de l'éther phénylique. — **Kuriloff** (B.) : Détermination titrimétrique de mélanges d'alcool éthylique et d'éther éthylacétique. — **Auwers** (K.) : Sur la constitution du bromure de dibromopseudocuménol et de composés semblables. — **Id.** : Sur l'action du brome sur le phénolalcool. — **Id.** : Sur une classe de produits nitrés particuliers des phénols. — **Söderbaum** (H.-G.) : Sur l'action de l'acétylène sur les sels de cuivre. — **Pawlewski** (Br.) : Sur le chlorure de sulfuryle. — **Meyer** (Richard) : Sur l'action de l'éther oxalique sur les corps amidés aromatiques. — **Id.** et **Müller** (Wilh.) : Sur l'action de l'éther oxalique sur les corps amidés aromatiques. — **Meyer** (Richard) et **Jugilewitsch** (A.) : Sur quelques éthers des acides phtalique et tétrachlorophtalique.

Annalen der Chemie (Liebig) (Leipzig), vol. CCXCV.

2ᵉ partie. **Thiele** (Johannes) et **Schleusser** (Karl) : Sur le diamidophényloso-triazol. — **Einhorn** (Alfred) : Sur la réduction des acides phénolcarboniques. — **Id.** : Sur l'acide hexahydroanthranilique. — **Zopf** (Wilhelm) : Sur les substances lichénoïdes.

Le Gérant : C. NAUD.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

TOME II. N° 6. JUIN 1897.

LES
ACTUALITÉS CHIMIQUES
REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

CONFÉRENCE

Faite le 31 mars 1897

A LA SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE L'EST (1)

PAR
M. A. HALLER
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT
DIRECTEUR DE L'INSTITUT CHIMIQUE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

Science et Industrie.

Il est bien téméraire à moi d'entreprendre la tâche de vous entretenir en une courte séance d'un sujet aussi général et aussi discuté que celui de l'influence de la science pure sur l'industrie.

Mon intention n'est d'ailleurs pas de vous démontrer l'utilité de cette science, car ce serait vraiment vous manquer de déférence que d'envisager la question à ce point de vue.

En vous montrant les résultats obtenus par notre rivale, l'Allemagne, mon but est de vous esquisser les réformes et les améliorations qu'il y aurait lieu de faire pour doter la France, et en particulier la région lorraine, de ressources intellectuelles en rapport avec ses aspirations, son génie et son industrie.

Avant d'aborder mon sujet, j'ai une supplique à vous faire, c'est d'excuser ce que vous ne pouvez manquer d'appeler des audaces, des témérités de langage à l'égard de certains corps, de

(1) Supplément de la *Revue industrielle de l'Est* du 4 avril 1897.

certaines institutions. Veuillez ne pas les interpréter comme un manque de respect envers les savants qui ont illustré la science française et ne trouver dans les faits articulés et les critiques formulées qu'un ardent désir de voir notre pays renouer les traditions que nous ont laissées les hommes éminents du commencement du siècle.

Si le titre de cette conférence est *Science et Industrie*, vous me permettrez de ne pas embrasser tout ce domaine, et de me confiner dans une seule partie, celle à laquelle j'ai consacré ma vie : je veux parler de la science chimique.

Dans l'état actuel de nos connaissances, nulle science n'a une importance aussi considérable que la chimie; nulle ne s'est imposée avec autant d'autorité et d'une façon aussi pressante à l'attention des penseurs, des chercheurs et des hommes pratiques. Elle pénètre partout, se rend indispensable à quiconque entreprend l'étude de la matière, sous sa forme inerte comme aussi sous sa forme animée. Nombreuses sont les industries qu'elle a fait naître, qu'elle a inspirées; nombreuses aussi sont celles où elle ne joue qu'un rôle auxiliaire, mais où sa collaboration n'est pas moins féconde en résultats.

Ce n'est pas un des moindres titres de gloire de la France d'avoir contribué, pour sa très large part, à poser les assises de cette science et d'avoir sans cesse augmenté son patrimoine.

Phénomène assez curieux : alors que de nos jours les hommes de science semblent plutôt se désintéresser des questions industrielles et se complaire exclusivement dans les régions sereines de la spéculation pure, à l'aurore de la chimie, ses fondateurs ne perdirent pas de vue les applications. Sans doute, le grand nom de Lavoisier s'impose surtout par la puissance et l'ampleur de son génie, qui a su apporter de la clarté dans ce chaos de faits accumulés par ses devanciers et ériger une théorie qui forme encore la base de la chimie actuelle. On oublie facilement ses travaux de science appliquée, ses recherches sur le salpêtre, sur la poudre, etc.

On semble aussi ignorer aujourd'hui cet effort gigantesque fait par la France à une époque des plus sombres de son histoire, alors que notre pays était isolé au milieu de tous ses ennemis, et abandonné à ses propres ressources.

Là encore, le concours et les efforts de chimistes comme Fourcroy, Guyton de Morveau, Berthollet et du mathématicien Monge ont fait des prodiges. Ecoutez cette belle page de notre histoire due à un autre homme de génie, à François Arago (1) : « La Convention avait décrété la levée de neuf cent mille hommes. Il ne fallait rien moins pour tenir tête à l'ouragan qui, de tous les points de l'horizon, allait fondre sur la France.

« Bientôt un cri sinistre, un cri de détresse se fait entendre, et porte le découragement dans les esprits les plus fermes. Les arsenaux sont presque vides ; on n'y trouverait pas la dixième partie des armes et des munitions que la guerre exigera. Suppléer à ce manque de prévoyance semble au-dessus des forces humaines.

« La poudre ?

« Depuis longtemps elle a en France, pour principale base, le salpêtre tiré de l'Inde, et l'on ne doit plus compter sur cette ressource.

« Les canons de campagne ?

« Le cuivre entre pour quatre-vingts centièmes dans l'alliage dont ils sont formés ; or, les mines de France ne produisent du cuivre que dans des proportions insignifiantes ; or, la Suède, l'Angleterre, la Russie, l'Inde, d'où nous tirions ce métal précieux, nous sont fermées.

« L'acier ?

« Il nous venait de l'étranger ; l'art de le faire est ignoré dans nos forges, dans nos usines, dans nos ateliers.

. . . .

« Dans la première réunion des savants d'élite qui avaient été convoqués, la question de la fabrication de la poudre, la première de toutes par son importance et par sa difficulté, assombrit fortement les esprits. Les membres expérimentés de la régie ne la croyaient pas possible. Où trouver le salpêtre ? disaient-ils avec désespoir. Sur notre propre sol, répond Monge sans hésiter ; les écuries, les caves, les lieux bas, en contiennent beaucoup plus que vous ne croyez. Ce fut alors qu'appréciant avec hardiesse les ressources infinies que le génie possède quand il

(1) Œuvres d'Arago. — *Notices biographiques*.

s'allie à un ardent patriotisme, Monge s'écria : « On nous don-« nera de la terre salpêtrée, et trois jours après nous en char-« gerons les canons ».

« Des instructions méthodiques et simples furent répandues à profusion sur tous les points de la République, et chaque citoyen se trouva en mesure d'exercer un art qui jusque-là avait été réputé très difficile ; et d'un bout de la France à l'autre, on voyait des vieillards, des enfants, des femmes, lessiver les terres de leurs habitations, et acquérir ainsi le droit de se dire : Moi aussi j'ai contribué à la défense du pays ! On fouilla de même la demeure des animaux avec une ardeur sans exemple. Quant à l'approvisionnement de salpêtre, la plus entière sécurité succéda au désespoir.

« La chimie inventa des moyens de purification nouveaux.

« De simples tonneaux que des hommes faisaient tourner, et dans lesquels le soufre, le charbon et le salpêtre pulvérisés étaient mêlés avec des boules de cuivre, suppléèrent aux anciens moulins.

« Le métal des cloches est un alliage de cuivre et d'étain, mais dans des proportions qui ne conviennent pas aux armes de guerre. La chimie trouva des méthodes nouvelles pour séparer ces deux métaux. Les cloches des églises donnèrent ainsi tout le cuivre que les anciens centres d'approvisionnement nous refusaient.

« A la voix de la patrie éplorée, les découvertes sur chaque objet naquirent aussi rapidement que les besoins. L'art de faire l'acier est ignoré, on le crée...

« Le moulage en terre, en usage dans toutes les anciennes fonderies de canon, n'était pas assez expéditif pour la circonstance ; on le remplaça par le moulage en sable, beaucoup plus rapide... »

Toutes ces industries, créées alors sous l'empire de la nécessité, continuèrent à se développer et c'est à cette circonstance que beaucoup d'entre elles durent leur introduction en France.

Le danger passé, les mêmes hommes retournèrent à leurs travaux de laboratoire et dotèrent dans la suite leur pays de découvertes nouvelles dont un certain nombre furent profitables à l'industrie.

N'est-ce pas, en effet, encore à Berthollet que nous devons la fabrication des chlorures décolorants et leur application au blanchiment des tissus ? N'est-ce pas aussi à Chaptal, alors directeur des Gobelins, que l'industrie est redevable de l'introduction en France du rouge turc, de la teinture en garance ? N'est-ce pas à Leblanc que notre pays doit le procédé séculaire de préparation de la soude (1), procédé qui est en train de disparaître devant celui à l'ammoniaque, son puissant rival, dont la première mise en pratique a été faite en Lorraine, grâce à la foi, au talent et aux efforts persévérants de MM. Solvay. Singulier retour des choses d'ici-bas, les premiers essais en vue de la fabrication de la soude à l'ammoniaque ont été également tentés en Lorraine, il y a quelque cinquante ans.

La liste de nos hommes de science qui ont fécondé l'industrie par leur savoir et leurs recherches est longue. Nous citerons encore Chevreul, dont les beaux travaux sur les corps gras ont donné naissance à l'industrie stéarique ; Gay-Lussac qui, à côté de ses magnifiques recherches de chimie pure, a trouvé moyen de perfectionner la fabrication de l'acide sulfurique. Puis c'est Dumas, Thénard, Pelouze, Balard, H. Sainte-Claire Deville, qui tour à tour appliquèrent à l'industrie les fruits de leurs patientes recherches de laboratoire.

Mais dans toutes ces recherches, tous ces travaux, on ne constate que des efforts individuels et non d'ensemble.

La recherche pour elle-même, comme celle en vue d'une application, n'est pas systématisée. Un esprit inventif et pénétrant fait une découverte, cherche à la faire entrer dans le domaine de la pratique, trouve un industriel qui a foi en lui, et elle fait l'objet d'une exploitation. Ou bien un industriel novateur, plein d'initiative, soumet ses projets à un savant qui l'écoute et qui se met en devoir de résoudre le problème posé.

Cette alliance momentanée et intermittente de la science avec l'industrie dure jusque vers les années 1860.

A partir de cette époque, il se forme une scission qui est allée en s'accentuant pour aboutir au « gigantesque malentendu » de

(1) On n'en fabrique plus en France que 20,000 tonnes d'après ce procédé, tandis que les soudières des environs de Nancy en produisent annuellement environ 170,000 tonnes par le nouveau procédé de Solvay.

l'heure présente. A quelques exceptions près, les savants se confinent, « se drapent dans leur manteau de science pure » et dédaignent l'application. Un autre sujet les occupe d'ailleurs. Le labeur continu de cinquante années de recherches avait accumulé une somme de matériaux qui demandaient, pour être coordonnés, l'aide d'une conception, d'une théorie nouvelle de la science chimique. Un esprit hardi et indépendant, ne sortant d'aucune école officielle, aussi habile expérimentateur que synthétiste puissant, eut l'audace de vouloir substituer aux théories courantes, acceptées de tous, celles qui découlaient de ses propres recherches.

D'où, lutte acharnée entre le novateur et les représentants de la science officielle. Cette lutte, qui a duré plus de trente ans, a été féconde pour la science pure et s'est terminée par une victoire éclatante de l'Ecole de Gerhardt, de Laurent et de leurs émules. Les idées subversives sont devenues des vérités courantes devant lesquelles s'inclinent aujourd'hui les champions les plus ardents des anciennes doctrines. « L'hypothèse des atomes, comme toutes les idées justes, a grandi avec le temps et rien, jusqu'ici, n'a arrêté son essor; comme toutes les idées fécondes, elle a été un instrument de progrès, même entre les mains de ses détracteurs. » C'est ainsi que s'exprime Wurtz, le continuateur de Gerhardt (1).

Pendant cette longue période de combat entre les partisans des anciennes idées et les défenseurs des théories nouvelles, où le meilleur de ces derniers, le plus ardent « s'usait contre d'intraitables adversaires et sacrifiait une importante part de son activité à la controverse » (nous voulons parler de Wurtz), un grand esprit que ne passionnaient pas ces discussions, uniquement préoccupé de l'observation attentive des faits, continuait dans le recueillement du laboratoire les recherches minutieuses qui devaient doter la science de découvertes d'une originalité et d'un caractère tout nouveaux.

Ces découvertes enrichirent non seulement notre patrimoine intellectuel, mais exercèrent et exercent encore leur action bienfaisante sur l'humanité tout entière. Ce n'est pas ici le lieu de

(1) WURTZ. *La théorie atomique.*

vous parler des travaux de Pasteur et de la gloire qui en rejaillit sur notre pays. Pasteur, chimiste, tout entier à ses mémorables recherches, nous le répétons, est resté étranger à ces discussions.

Durant cette lutte, que faisait-on en Allemagne ? Avec cet éclectisme, cet esprit pratique qu'ils mettent en toute chose, les chimistes allemands adoptèrent les idées de Gerhardt et, sous l'impulsion puissante de Hofmann, les mirent en valeur et s'en servirent comme idées directrices.

Ecoutez comment ce dernier, un des fondateurs, avec Liebig, de l'industrie chimique allemande, raconte de quelle façon il avait été graduellement amené à se convertir aux idées de l'école de Gerhardt, « au Gerhardtisme, » suivant sa propre expression : « Je n'examinerai pas si mes propres travaux ont pu contribuer à assurer, et jusqu'à quel point, le développement de cette école; mais je lui dois de proclamer que c'est à ses doctrines que j'ai puisé les plus précieux encouragements pour de nouvelles recherches, les indications les plus précises pour l'exacte interprétation des faits observés, à sa notation enfin que j'ai dû l'expression la plus simple pour exposer et grouper les résultats acquis.

« De fait, les avantages de ces doctrines sont si grands, l'économie de temps et d'efforts est si considérable pour le maître comme pour l'élève, que c'est un devoir pour moi, plus puissant encore dans ma nouvelle situation d'académicien, de travailler de toutes mes forces au développement des idées de la chimie moderne (1) ».

Aussi, sans s'attarder à des débats qui furent loin d'être stériles pour la science pure, mais qui n'ajoutaient rien à la fécondité de la théorie qui était en discussion, Hofmann saisit immédiatement la portée de cet outil merveilleux, le mit entre les mains de ses élèves, le propagea et bientôt toute l'Ecole allemande l'adopta.

A partir de ce moment, utilisant avec un judicieux discernement leurs propres découvertes, ainsi que celles de nos nationaux, tirant un merveilleux parti, en les élargissant, des belles méthodes de synthèse dues à un de nos génies les plus vastes,

(1) *Vie et œuvre de W. Hofmann*, par E. Nœlting et Gerber. *Moniteur scientifique*, 1897, p. 93.

les plus pénétrants et sans aucun doute les plus complets de cette seconde moitié de siècle, Berthelot, les chimistes allemands se mirent à l'œuvre, firent construire des laboratoires, des instituts dans leurs universités et leurs écoles techniques, les peuplèrent d'élèves, organisèrent la recherche qu'ils poursuivirent et poursuivent encore avec une continuité, une persévérance et un esprit pratique qu'aucun peuple n'a encore montrés depuis que la chimie a pris rang parmi les sciences susceptibles d'application. Tous les coins de ce vaste monde de la matière organisée et non organisée furent explorés et retournés et, sans s'être donné le mot, par le seul effet de l'émulation, les hommes de science se partagèrent en Allemagne le champ si étendu de la recherche.

Grâce à la multiplication, à la précision des méthodes analytiques qui sont en notre pouvoir; grâce aussi aux nombreux et délicats procédés synthétiques qui nous permettent de reconstruire « l'édifice abattu par les forces chimiques »; grâce enfin à la conception qu'avec nos théories actuelles nous nous faisons de la constitution d'un grand nombre de corps, il nous est possible d'assigner non seulement à chaque élément, mais à chaque atome qui concourt à la formation du corps considéré, la place qu'il occupe dans nos molécules.

Semblables à ces jeux de construction qui font les délices de nos enfants, et qui leur permettent de fabriquer avec les mêmes matériaux diversement agencés les édifices les plus dissemblables, nos éléments, nos corps simples, se prêtent aux combinaisons les plus variées pour fournir des composés différant non seulement par leur aspect, leurs propriétés extérieures, mais encore par leur fonction.

Quand nous traitons de l'esprit de bois, de l'alcool méthylique par de l'acide sulfurique, nous obtenons un gaz auquel l'analyse assigne la composition et la formule C^2H^6O, composition et formule qui sont exactement celles de l'esprit-de-vin, de l'alcool. Mais combien ces deux corps sont différents !!

Notre pouvoir va même plus loin encore : grâce à un ensemble d'études comparatives, nous savons pourquoi tel corps est un colorant, tandis que son semblable, son *Sosie*, ne teint pas; pourquoi tel autre est un parfum, tandis que son isomère est inodore; pourquoi tel autre est un antiseptique, etc.

Bien plus, l'expérience nous a montré que le même corps, l'acide tartrique, tiré du tartre de vin, par exemple, chauffé à une certaine température avec de l'eau, se transforme, tout en gardant la même composition, en acide inactif, et peut être alors dédoublé en deux acides tartriques de même fonction, de mêmes propriétés chimiques, mais qui diffèrent entre eux par leur action sur une variété de lumière qu'on appelle lumière polarisée. Quand on mélange ces deux acides en quantités égales, on reproduit l'acide inactif qu'on a aussi appelé acide racémique. Or ces trois corps inactif, droit et gauche, comme on les appelle, ont, au point de vue de leur action sur l'économie, des propriétés toutes différentes. Leur toxicité, toutes choses égales d'ailleurs, varie dans le rapport.

Acide droit.	0.031
Acide gauche.	0.014
Acide inactif	0.008

De plus, quand on sature ce dernier d'ammoniaque et qu'on le donne en pâture à la moisissure vulgaire, celle-ci commence par dévorer le sel droit pour ne s'attaquer au gauche que lorsque la provision du premier est épuisée.

Un grand nombre de ces observations ont reçu leur interprétation, ont conduit à édifier des hypothèses qui, bientôt, se sont élevées au rang de théories.

D'autres, comme celles de la prédilection que marquent certaines moisissures pour tel ou tel corps ont reçu des applications industrielles. Suivant la nature du germe ou de la moisissure auquel on le donne en aliment, le sucre de raisin, le glucose, peut donner ou l'acide du lait (acide lactique), ou un des acides du beurre (acide butyrique), ou enfin l'acide du citron (acide citrique).

Notre pouvoir analytique s'étend même au delà du globe restreint où nos passions s'agitent.

Il y a longtemps que l'analyse spectrale nous a révélé dans l'atmosphère du soleil un gaz, l'hélium, jusqu'alors inconnu sur notre planète et qu'un savant anglais, M. Ramsay, vient de découvrir dans certains minéraux terrestres.

Maintenant que nous avons donné un aperçu de la puissance et

de la variété de nos moyens d'investigation et de création, revenons à l'évolution de la science chimique et à son application.

A mesure que le domaine de nos connaissances s'élargissait, que les faits s'accumulaient, il se produisit une différenciation très accentuée dans cette branche de l'activité intellectuelle ; différenciation qui se traduisit par une spécialisation dans le domaine de la pratique industrielle. C'est, en effet, au commencement de cette seconde moitié du siècle que se fondent successivement des fabriques de matières colorantes, de parfums, de médicaments artificiels, d'explosifs, d'engrais, etc. Dès ce moment, la chimie s'est posée en concurrente de la nature. Et, chose digne de remarque, encore sous l'impulsion féconde de nos maîtres, de nos savants de la première moitié du siècle, notre industrie eut presque toutes les initiatives. Les premières couleurs d'aniline furent fabriquées en France et en Angleterre. Il en fut de même des premiers parfums et de beaucoup d'autres produits. Seule, l'industrie des engrais artificiels est originaire de l'Allemagne, parce que Liebig en fut le promoteur, et grâce à l'existence de ces puissants gisements de Stassfurt qui constituent la réserve des sels de potasse du monde entier.

Mais bientôt, faute d'aliment intellectuel, faute d'idées directrices, d'idées fécondantes, notre industrie périclita. « Les pays qui négligent de recourir aux lumières scientifiques verront leur prospérité péricliter infailliblement, au fur et à mesure que se développeront et se fortifieront les nations voisines, sous l'influence vivifiante des arts et des sciences. » Ces paroles prophétiques de Humboldt ne furent jamais plus vraies !!

On a cherché à pallier cette défaite en l'attribuant aux défectuosités de notre loi sur les brevets, aux droits exorbitants dont est grevé l'alcool, au libre-échange et que sais-je encore !

Non ! une des causes de cette déchéance, et la principale, c'est le malentendu, le désaccord progressif qui s'établit entre l'élément scientifique et l'industrie ; c'est l'indifférence que nos hommes de science ont témoignée à l'égard de celle-ci, c'est enfin l'acharnement avec lequel nos savants officiels se sont opposés à l'adoption des nouvelles conceptions introduites dans la science chimique par Gerhardt et ses successeurs, conceptions

qui, à l'étranger, ont eu pour effet de la renouveler et de lui faire prendre un nouvel et vigoureux essor.

De toutes ces causes, nous ne saurions assez le répéter, la dernière est sans contredit la plus sérieuse et voici pourquoi :

En France, notre centralisation à outrance a fait de la Capitale la grande éducatrice de tout ce qui, intellectuellement, doit contribuer au progrès de la science. Nos écoles de Paris ont, pour ainsi dire, gardé le monopole de l'enseignement supérieur et se considèrent encore, dans une certaine mesure, comme les dispensatrices de toute vraie science. Pendant longtemps, ces écoles alimentaient presque exclusivement les Facultés de province en professeurs. Ceux-ci, soit par déférence, soit par timidité, soit souvent aussi par insouciance, épousaient les idées du maître, les enseignaient, les propageaient, de telle sorte que, dans tous les centres scientifiques de France, on professait les mêmes doctrines, on employait les mêmes méthodes qu'il y a cinquante ans. Cette uniformité constituait d'ailleurs l'idéal du monde universitaire d'alors. Or, en science, seuls les faits bien observés sont immuables ; les doctrines, les théories passent. Ce n'est que dans quelques facultés, à Strasbourg, par exemple, berceau même de Gerhardt, que des hommes indépendants ont eu le courage de s'écarter du sentier officiel et d'accueillir les idées nouvelles. Et, en 1871, quand, à la suite de nos revers, Nancy recueillit l'héritage scientifique de Strasbourg, des hommes à l'esprit aussi clairvoyant qu'élevé surent s'affranchir à leur tour des doctrines anciennes et continuèrent, à la Faculté des sciences et à l'École de médecine, ces traditions d'indépendance et de liberté sans lesquelles toute science est condamnée à l'anémie. Qu'il me soit permis d'adresser un respectueux hommage à la mémoire de nos deux maîtres vénérés, Forthomme et Blondlot, maîtres auxquels quelques-uns d'entre nous doivent d'avoir été initiés à la chimie nouvelle dès leurs débuts dans la carrière.

Il vous semblera peut-être excessif d'attribuer à une question de pure doctrine une influence aussi prépondérante sur l'évolution de l'industrie. Les causes futiles en apparence ont souvent de grands effets. Le développement progressif de l'industrie suit parallèlement celui de la science elle-même, et les nations où la

production intellectuelle est la plus intense, la mieux utilisée, sont celles qui finissent par avoir la suprématie au point de vue industriel.

Or, la partie de la science qui, en France, s'est trouvée entravée dans son développement, alors qu'en Allemagne elle marchait à pas de géants, c'est la chimie organique. « C'est aux doctrines atomiques sans conteste, et à elles seules, que sont dus les surprenants progrès de la chimie, durant ces cinquante dernières années ; et, si le développement de la chimie organique en France a été moins rapide qu'en Allemagne, cela est dû certainement en grande partie à l'opposition acharnée qu'ont fait, à l'introduction des théories nouvelles dans l'enseignement, certains savants influents (1). »

La chimie minérale, au contraire, peu influencée par les questions de doctrine, fut toujours en faveur en France et progressa sous la direction des H. Sainte-Claire Deville, Pelouze, Fremy, Debray, etc.

Aussi la grande industrie chimique, celle qui n'est guère tributaire de théories, n'a pour ainsi dire pas périclité en France, ou, si elle périclite, c'est par entraînement.

Seule, l'industrie des produits organiques, celle qui est directement inspirée par les théories auxquelles nous avons fait allusion, est déchue dans notre pays, alors qu'elle est arrivée à son plus complet épanouissement en Allemagne.

La France a doublement souffert du déplacement de cette branche de son activité. Elle a d'abord été frustrée des bienfaits considérables que toute industrie prospère répand dans les régions où elle s'exerce. D'autre part les découvertes faites dans le domaine des matières colorantes, et en particulier la découverte de l'*alizarine* ou *rouge de garance*, ont eu leur répercussion douloureuse sur l'industrie agricole d'une de nos contrées les plus prospères. Avant la découverte de l'alizarine (1868), le midi de la France et le Levant produisaient environ pour 92 millions de garance.

La récolte moyenne de cette racine dans le Vaucluse et les départements limitrophes était d'environ 25 millions de kilo-

(1) *Vie et œuvre de Hofmann*, par E. NŒLTING et GERBER. *Moniteur scientifique*, 1897, p. 94.

grammes à raison de 70 ou 80 francs les 100 kilogrammes (1). Plus tard elles ont été :

En 1872-1873	23,150,000 kilog.
1873-1874	22,850,000 —
1874-1875	21,000,000 —
1875-1876	14,750,000 —
1876-1877	7,000,000 —
1877-1878	2,500,000 —
1878-1879	500,000 —

Dans le volume intitulé : *Statistique agricole de la France*, publié par le Ministère de l'Agriculture, — résultats généraux de l'enquête décennale de 1882, on lit page 124, au chapitre des cultures industrielles : « la garance a disparu..... »

Il faut bien qu'il en soit ainsi puisque, d'après le relevé des importations et des exportations pour l'année 1895, les échanges suivants ont eu lieu :

	Importations.	Exportations.
Garance en racines, moulue	448,400 kilog.	99,300 kilog.
ou en paille d'une valeur de	240,840 fr.	60,984 fr.

tandis qu'on importait la même année 247,830 kilogrammes d'alizarine d'une valeur de 790,790 francs.

Pendant vingt ans l'administration militaire, dans le but de favoriser les producteurs de garance, a imposé aux teinturiers l'emploi de cette racine, aux lieu et place de l'alizarine. Le jour où les industriels seront autorisés à se servir exclusivement de l'alizarine artificielle pour la teinture des draps militaires, la garance disparaîtra peu à peu et n'existera plus qu'à l'état de souvenir.

Dans l'alizarine nous venons de voir un exemple de l'importance que peut acquérir, au point de vue économique, une synthèse chimique. Or, l'alizarine est un produit organique, comme aussi les couleurs d'aniline, et actuellement l'Allemagne fabrique à elle seule, avec trente usines de matières colorantes, les 4/5 des couleurs organiques consommées dans le monde entier, alors que la France en produit à peine un *quatorzième*. Encore dans cette production de douze fabriques de France est comprise

(1) Rapport sur les produits chimiques et pharmaceutiques de l'Exposition de 1878, par M. Ch. Lauth.

celle de huit succursales d'usines allemandes et suisses établies dans notre pays.

Le tableau suivant des importations et des exportations vous donnera une idée du développement prodigieux de cette branche de l'*industrie organique* en Allemagne.

Couleurs d'aniline autres que l'alizarine.

Années	IMPORTATIONS
1889	695,600 kilog. d'une valeur de 4,797,500 fr.
1895	917,900 — — 4,590,000 fr.
1896	875,000 kilog.

	EXPORTATIONS
1889	7,065,500 kilog. d'une valeur de 47,951,250 fr.
1895	15,789,100 — — 78,945,000 fr.
1896	16,232,900 kilog.

Alizarine.

	IMPORTATIONS
1889	26,700 kilog. d'une valeur de 53,775 fr.
1895	54,000 — — 87,500 fr.
1896	33,800 kilog.

	EXPORTATIONS
1889	7,793,600 kilog. d'une valeur de 15,585,000 fr.
1895	8,927,600 — — 14,507,500 fr.
1896	8,525,880 kilog.

Ces chiffres témoignent non seulement d'une prospérité croissante de ces industries en Allemagne ; mais montrent encore qu'à mesure que la concurrence s'organise, les prix des matières fabriquées baissent dans de notables proportions. En 1859 le prix de la fuchsine était de 1,500 francs le kilogramme tandis qu'elle se vend aujourd'hui 7 francs le kilogramme.

Le tableau qui suit, vous permettra de vous rendre compte que la fabrication des autres *produits organiques* va également en augmentant en Allemagne.

Autres produits organiques.

Années.	Importations.	Exportations.
1889	50,796,000 fr.	83,603,000 fr.
1895	58,758,000 fr.	91,486,000 fr.

Sous l'aiguillon de la concurrence et aussi des perfectionnements introduits dans la fabrication de beaucoup de ces produits, les prix de certains d'entre eux ont considérablement baissé. Les exemples les plus saillants nous sont fournis par la vanilline et l'héliotropine, comme le montrent les tableaux suivants :

Prix de vente de l'*héliotropine.*

1879	3,750 fr.	1886	562 fr.	1893	150 fr.
1881	2,500	1887	500	1894	112
1882	1,750	1889	450	1895	75
1884	1,250	1890	375	1896	62
1885	750	1892	250	1897	45

Prix de vente de la *vanilline.*

1876	8,750 fr.	1883	1,925 fr.	1891	850 fr.
1877	5,000	1884	1,925		
1878	3,000	1885	940	1893	822
1880	2,000			1895	600
1881	1,500				
1882	1,250	1889	875	1897	157

Nous allons enfin donner l'ensemble des échanges auxquels ont donné lieu les produits chimiques, tant minéraux qu'organiques, en Allemagne dans ces dernières années.

IMPORTATIONS

	1893	1894	1895
Matières premières y compris	204,705,000 fr.	205,766,250 fr.	211,096,250 fr.
Azotate de soude	[81,761,250]	[86,968,750]	[89,031,250]
Produits fabriqués	134,142,500	133,588,750	138,671,125
	338,847,500	339,355,000	349,767,375

EXPORTATIONS

	1893	1894	1895
	—	—	—
Matières premières	42,393,750 fr.	44.815,000	47,580,000 fr.
Produits fabriqués	321,470,000	336,992,000	377,353,750
	373,863,750	381,807,000	424,933,750

Comme on le voit les échanges vont sans cesse en augmentant.

Dans le tableau suivant figurent les usines de produits chimiques enrôlées dans la *Berufsgenossenchaft fur chemische Industrie*, ainsi que les ouvriers employés, les salaires distribués, etc.....

Années.	Usines.	Ouvriers.	Salaire total.	Salaire par tête d'ouvrier.
—	—	—	—	—
1889.	4,809	90,585	89,138,125 fr.	988,37
1893.	5,601	106,006	117,652,110 fr.	1,099,11
1894.	5,758	110,348	123,277,110 fr.	1,106,20
1895.	5,947	114,531	129,333,122 fr.	1,118,75

Les dividendes moyens distribués aux actionnaires des sociétés par actions qui sont tenues par la loi de publier leurs comptes tous les ans ont également suivi une marche ascendante pendant la période qui s'écoule de 1884 par exemple jusqu'en 1895.

Années.	Nombre de sociétés.	Dividendes moyens.
—	—	—
1884.	Inconnu	7,26 p. 100
1892.	89	11,92
1893.	93	13,18
1894.	91	13,44
1895.	95	12,71

Dividendes distribués par les sociétés, groupées en spécialités.

Années.	Grande industrie chimique.	Petite industrie chimique.	Matières colorantes du goudron.	Explosifs.	Engrais
—	—	—	—	—	—
1884 . .	6,75	11,21	11,05	8,16	6,26
1891 . .	6,42	8,78	20,92	13,69	9,65
1892 . .	6,52	13,59	23,19	15,80	9,85
1893 . .	7,63	13,92	23,86	17,41	8,35
1894 . .	9,23	11,23	23,13	17,37	6,69
1885 . .	8,64	9,13	23,59	18,40	3,75

Bien entendu ces chiffres ne s'appliquent qu'aux usines mon-

tées par actions et qui constituent environ la cinquantième partie de celles qui existent réellement ; mais, comme celles-ci vont sans cesse en augmentant tous les ans, on peut certainement en conclure que l'industrie chimique travaille à un taux très rémunérateur dans toute l'Allemagne.

Ces statistiques font voir, en outre, que ce sont surtout les industries des produits *organiques* qui se sont le plus développées et qui sont le plus prospères, démonstration évidente et preuve incontestable de l'influence fécondante qu'a exercée et qu'exerce encore le haut enseignement en Allemagne (1).

Bien que l'industrie du fer ne soit pas une industrie chimique proprement dite, elle est un facteur trop puissant de l'activité nationale pour que nous ne soyons pas tenté de montrer comment elle se développe et s'étend en Allemagne.

Cette esquisse de la production chez nos voisins n'a encore trait qu'aux échanges qui se font entre l'empire et les autres pays, les chiffres de la production totale n'ayant pas été trouvés.

Minerais.

	Importations en tonnes de 1,000 kil.	Exportations en tonnes de 1,000 kil.
1889	1,234,842	2,179,563
1895	2,017,136	2,480,136
1896	2,586,706	2,642,384

Sous le nom de fer et d'objets fabriqués en fer, les dernières statistiques relevées dans le journal *Stahl und Eisen*, nous trouvons les chiffres suivants relatifs aux exportations des années 1894 et 1895 :

Fer et objets fabriqués.

	Exportations en tonnes.	Valeur.
1894	1,439,527	320,523,700 fr.
1895	1,527,894	367,597,500 fr.

(1) Toutes ces statistiques sont tirées des journaux suivants : *Chemiker Zeitung* et *Chemische Industrie*.

Machines, Instruments divers et Locomotives.

	Exportations en tonnes.	Valeur.
1894	143,224	166,898,700 fr.
1895	158,788	188,453,700 fr.

France. — Voici maintenant les échanges qui concernent nos produits chimiques assimilables à ceux qui figurent dans les statistiques allemandes :

IMPORTATIONS (Commerce spécial).

	1892	1893	1894	1895
Huiles et sucs végétaux	80,362,816	80,835,697	77,854,792	74,484,224
Teintures et tanins . .	9,946,558	10,526,749	10,972,336	13,631,931
Produits chimiques . .	95,939,478	82,497,826	83,835,688	93,971,961
Teintures préparées. .	30,119,973	27,116,048	22,290,220	26,147,413
Couleurs.	5,000,255	4,631,439	4,680,016	4,527,418
Compositions diverses.	5,336,636	4,200,434	4,766,616	5,149,123
Totaux.	226,705,716	209,808,193	204,399,668	217,912,070

EXPORTATIONS (Commerce spécial).

	1892	1893	1894	1895
Huiles et sucs végétaux	70,089,195	67,809,783	61,576,855	63,680,512
Teintures et tanins . .	8,280,007	8,350,849	8,340,892	3,329,502
Produits chimiques. .	58,145,828	53,411,303	56,688,334	61,874,121
Teintures préparées. .	31,044,675	29,567,336	25,130,864	30,324,448
Couleurs	9,726,915	9,129,895	9,227,511	10,419,068
Compositions diverses.	49,401,955	45,875,546	47,009,370	50,203,329
Totaux.	226,688,574	214,144,712	207,973,826	219,830,980

Enfin voici les échanges de même nature qui ont lieu dans le commerce anglais :

Angleterre. — Produits chimiques et matières propres à la teinture. — Sens des importations et exportations.

1893.	158,367,975 fr.	217,007,825 fr.
1894.	157,955,700	212,408,325
1895.	163,956,225	207,385,000
1896.	169,621,125	206,090,025

Tandis que l'exportation des produits allemands suit une marche ascendante, nos échanges sont sujets à des fluctuations tantôt dans un sens, tantôt dans un autre. Quant aux produits similaires anglais, leur exportation va sans cesse en diminuant, tandis que les importations vont en augmentant.

Mais la chimie n'exerce pas seulement une action sur l'industrie des produits dont nous venons de parler, elle sert aussi d'auxiliaire dans les autres industries.

C'est à elle que la métallurgie du fer doit de pouvoir éliminer d'une manière aussi simple qu'élégante le phosphore, élément qui était si préjudiciable à l'emploi des fontes de nos régions. C'est à elle aussi que la même industrie est redevable d'une autre source de prospérité, celle de l'utilisation rationnelle des scories de déphosphoration, comme engrais en agriculture (1).

C'est à elle que l'art de l'éclairage doit ses merveilleux progrès : l'acétylène, le bec à incandescence ; c'est elle aussi qui a imaginé une nouvelle concurrente de l'industrie de la soie ; c'est elle qui par ses produits antiseptiques nous met en mesure de parer aux dangers des microbes ; c'est à elle aussi que l'art de la balistique permet d'obtenir le maximum d'effet avec un minimum de matière, etc.

Il y a aussi le revers de la médaille. Maniée par des mains peu scrupuleuses, elle peut devenir redoutable et pour nos santés et pour nos vies. Mais là encore ses répresentants loyaux s'ingénient pour trouver des procédés qui déjouent les fraudes, et c'est une lutte constante, de tous les instants, entre les falsificateurs et ces obscurs défenseurs de l'honnêteté commerciale.

Le champ d'action de la chimie est immense, est illimité. Partout où il y a matière à recherches, elle exerce ses investigations et son pouvoir. Et si nous en jugeons par les résultats obtenus pendant le siècle qui vient de s'écouler, on est, dans une certaine mesure, autorisé à dire avec M. Berthelot (2) :

« Un jour viendra où chacun emportera pour se nourrir sa petite tablette azotée, sa petite motte de matières grasses, son petit mor-

(1) On estime qu'en Allemagne les hauts fourneaux fournissent annuellement, sous la forme de scories, environ 50 millions de kilogrammes d'acide phosphorique à l'agriculture.

(2) *Science et morale*.

ceau de fécule ou de sucre, son petit flacon d'épices aromatiques, accommodées à son goût personnel ; tout cela fabriqué économiquement et en quantités inépuisables par nos usines ; tout cela indépendant des saisons irrégulières, de la pluie, ou de la sécheresse ; de la chaleur qui dessèche les plantes, ou de la gelée qui détruit l'espèce et la fructification; tout cela enfin exempt de ces microbes pathogènes, origine des épidémies et ennemis de la vie humaine. »

Il est vrai que nous n'en sommes pas encore là et que, étant donné nos goûts actuels, la *cuisine chimique* trouvera d'ici longtemps peu de partisans.

Quoi qu'il en soit, le rôle prépondérant qu'a pris la chimie dans les arts et l'industrie fait qu'elle peut être considérée à juste titre comme un facteur puissant de la prospérité d'une nation industrielle. Un journal américain, le *North American Review*, soutient d'ailleurs la même thèse. « Il n'est pas douteux que le pays qui a les meilleurs chimistes doive, à la longue, devenir le plus prospère et le plus puissant. C'est lui qui se procurera au plus bas prix les engrais les plus actifs, les produits manufacturés les meilleurs, qui perdra le moins de résidus utilisables, laissera le moins de ressources improductives; lui qui aura les meilleurs canons, les explosifs les plus formidables, les armements les plus résistants. Ses habitants sauront le mieux tirer parti de toutes les ressources que présente la contrée, ils jouiront d'une meilleure santé et éviteront la maladie. Chez eux, l'évolution naturelle, favorable, rencontrera la moindre résistance. Ils seront les plus économes et les moins dépendants des autres nations. Les dépenses que peut faire un pays pour instruire ses enfants dans les sciences physiques et dans la chimie, sont le plus productif des placements. Aujourd'hui, la lutte entre les nations se réduit au fond en une simple concurrence sur le terrain de la science et des applications de la chimie (1). »

Sous une forme plus concise et plus pittoresque, un industriel de nos correspondants nous écrivit un jour : « L'avenir est aux nations chimiques ! »

(1) *Armstrong. Hoff. mem. lecture. J. of. chem. Soc.*, 1896. *Moniteur scientifique*, 1897.

Chimie physique. — Electrochimie.

Cette évolution rapide, prodigieuse de la science chimique a été accomplie avec des moyens, des agents, qui n'ont guère varié depuis le commencement du siècle.

La chaleur, parfois la lumière et, à de rares exceptions près, l'électricité, appliquées d'une façon mesurée et judicieuse, ont suffi pour mettre en jeu les affinités des corps. Toutefois, l'étude de tous ces agents, en tant que moyen propre à scruter les multiples métamorphoses de la matière, est loin d'être complète et donne encore lieu tous les jours à des surprises nouvelles et inattendues.

Les derniers travaux accomplis, dans cet ordre d'idées, vous ont été exposés magistralement par notre jeune collègue M. Muller. Je n'ai rien à ajouter à son lucide exposé.

Mais il est une partie de cette étude que notre sympathique conférencier n'a pu aborder, tant sont nombreux les résultats obtenus. Nous voulons parler de celle qui a trait à l'électricité.

Du jour où cet agent merveilleux fut l'objet d'une attention plus suivie et plus minutieuse, où l'on reconnut sa puissance et la facilité avec laquelle l'énergie électrique se transforme en d'autres modes d'énergie, il fut naturel qu'il devint un nouvel et fécond instrument entre les mains des chimistes. Sans vouloir entrer dans les détails des applications multiples auxquelles l'électricité a donné lieu dans le domaine qui nous occupe, je me permettrai cependant de mettre sous vos yeux quelques exemples.

L'énergie électrique est utilisée dans ce qu'on appelle l'électrolyse, l'électrométallurgie, l'analyse électrolytique, et comme agent calorifique dans les fours électriques.

Electrolyse. — On connaît depuis longtemps ses applications à la galvanoplastie, c'est-à-dire à l'opération qui consiste à se servir du courant électrique pour recouvrir certains objets de couches très minces de métaux plus ou moins précieux : cuivrage, nickelage, argenture, dorure, etc. La fabrication d'immenses tuyaux de cuivre sans soudure, par voie galvanoplastique, est une nouvelle et importante application de l'électrolyse. Dans

une seule usine près du Havre, on en fabrique 200 tonnes par semaine, par le procédé Elmore.

L'électrolyse est également appliquée à la métallurgie. Elle a pour but le raffinage d'un grand nombre de métaux que la métallurgie proprement dite ne réussit à fournir que mélangés de 1 à 5 p. cent de produits étrangers.

Le raffinage le plus connu est celui du cuivre, il permet d'obtenir un métal tout à fait pur, qualité qui a son importance pour la fabrication des câbles électriques. Plus un cuivre est pur, moins il offre de résistance, et moins il faut d'épaisseur de fil pour un même courant.

Le raffinage, par voie électrolytique, est d'ailleurs également appliqué avec succès au plomb, au zinc, à l'étain et surtout aux métaux précieux. Avec ces derniers, en particulier, on obtient des rendements inconnus jusqu'à ce jour.

Électrométallurgie directe. — L'application de l'électricité à l'extraction des métaux de leur minerais est une de celles qui mérite le plus d'attention, et par les résultats déjà acquis, et par ceux qu'on est en droit d'espérer.

Seul le chimiste, connaissant à fond les propriétés des corps et familiarisé avec toutes les réactions de laboratoire, est à même de se rendre compte et de prévoir les combinaisons et les décompositions multiples qui surgissent sur l'action du courant.

Nous ne signalerons que les principaux métaux obtenus par cette voie : le cuivre, l'or, le lithium, l'aluminium, le magnésium, le sodium.

Ces trois derniers métaux ne sont même plus préparés par un autre procédé.

Les perfectionnements, introduits dans leur fabrication, se sont traduits par un abaissement de leur prix tel qu'ils ont pu être employés à des usages inconnus jusqu'alors.

Le sodium, par exemple, tant qu'il fut produit par la méthode de Deville, était presque un métal rare et revenait à des prix exorbitants. Aujourd'hui, grâce au procédé de Castner (électrolyse de la soude fondue), exploité en particulier à Neuhausen, près de Schaffouse, en Suisse, le commerce l'achète au prix de 4 fr. 50 le kilogramme.

L'aluminium, autre métal précieux et rare, il y a quelque trentaine d'années, est devenu courant depuis qu'on le produit en grand par les procédés Minet, Héroult, Hall, etc.

Un simple aperçu de la production de ce métal, depuis 1891, vous permettra de vous faire une idée des progrès accomplis dans sa fabrication.

En Amérique, la *Pittsburg Reduction Company*, dont l'usine est près du Niagara, retire l'aluminium de la bauxite provenant de la Géorgie. C'est d'ailleurs la seule usine qui produise ce métal aux Etats-Unis. Voici le résumé de sa production pour les six dernières années ainsi que les prix auxquels se vendait et se vend actuellement ce métal.

	Kilog.	Francs.	Prix moyen du kilog.
	—	—	—
1891	76,237	630,280	8,267
1892	133,810	958,750	7,165
1893	141,521	1,014,008	7,165
1894	370,857	2,452,800	6,613
1895	408,230	2,475,000	6,062
1896	589,670	2,600,000	4,112

En Europe, les principaux producteurs sont l'*Aluminium Industrie Gesellschaft*, dont l'usine est établie à Neuhausen, près des chutes du Rhin, à Schaffouse, et la Société électrométallurgique de Froges (Isère) qui a ses usines à Froges et la Praz. Neuhausen a produit, en 1895, 650 tonnes et Froges 100 tonnes environ. La production totale de 1895 a donc été de 1,500 tonnes.

Enfin la *British Aluminium Company*, qui utilise la bauxite de l'Irlande, figurera bientôt parmi les sociétés productrices de l'aluminium (1).

La *grande industrie chimique* ne pouvait pas rester étrangère à l'emploi des nouveaux procédés d'électrolyse.

On sait que cette industrie est, en quelque sorte, régie par la production du chlore et de celle de la soude.

Le procédé Leblanc permettait d'extraire, du chlorure de sodium, le métal sous la forme de carbonate de soude, et le chlore sous la forme d'acide chlorhydrique. Cet acide devenait la source unique du chlore et, partant, des chlorures décolorants. Ce pro-

(1) *Engineering and Mining Journal*, 1896.

cédé, nous l'avons déjà dit, dut céder le pas à celui de l'ammoniaque, plus simple, plus élégant, et qui nous met en mesure de préparer le carbonate de soude d'une façon plus économique. Mais, par contre, les réactions mises en jeu ne permettent pas d'obtenir le chlore. Or, ce dernier joue un rôle prépondérant dans le blanchiment des tissus et, du jour où la source de chlore à bon marché fut tarie, il a fallu chercher un autre moyen de l'isoler.

Parmi les nombreux procédés qui surgirent à la suite de la perturbation apportée dans la grande industrie chimique par le procédé à l'ammoniaque figure l'électrolyse des chlorures alcalins.

Ici encore les connaissances profondes de chimie générale, si importantes dans l'étude de toute l'électrochimie, sont particulièrement indispensables. L'électrolyse des solutions de chlorure de sodium et de potassium, si simple en apparence, est en réalité extrêmement complexe. Elle ne donne pas lieu à moins de *huit* réactions différentes. Elle ne fournit les produits que l'on désire, qu'en se plaçant exactement dans des conditions déterminées par de longs tâtonnements.

Suivant la température, la concentration des liqueurs, la nature des diaphragmes qui séparent les électrodes, suivant la quantité d'alcali libre qui existe dans le milieu, les produits industriels obtenus sont : le chlore et l'alcali caustique libres, le chlorate ou les hypochlorites décolorants. Nombreux sont les procédés qui ont été brevetés en vue de l'obtention de tel ou tel corps. Il y en a dans le nombre qui ont été sanctionnés par l'expérience.

En 1893 déjà (1), la *Chemische Fabrik de Griesheim* a exposé à Chicago de la potasse et du chlore préparés par voie électrolytique. La même fabrique produit annuellement des quantités notables de soude caustique et de chlore par un procédé tenu secret. Il en est de même de l'usine *Electron* près de Bitterfeld.

MM. Solvay et Cie se proposent également d'exploiter les procédés Castner et Kellner dans une usine fondée près des gisements de Stassfurt.

Les résultats obtenus se font déjà sentir dans le chiffre des

(1) Voir notre rapport sur l'Exposition de l'Industrie chimique à Chicago, p. 39.

échanges auxquels donne lieu le chlorure de chaux en Allemagne.

IMPORTATIONS EN TONNES		EXPORTATIONS EN TONNES	
1895	1896	1895	1896
—	—	—	—
12,028	436	3,748	7,448

Ainsi d'une année à l'autre, l'importation a diminué considérablement, tandis que l'exportation a doublé.

Quant au chlorate de potasse, il est, pour ainsi dire, produit exclusivement par voie électrolytique. En Europe, ce sont les usines de Vallorbes en Suisse, celles de Saint-Michel-de-Maurienne en Savoie, et de Mansbo en Suède, qui le fabriquent par le procédé Gall et Monlaur.

L'Amérique à son tour entre en lice. Tributaire de l'Europe pour beaucoup de produits chimiques et en particulier pour le chlorate de potasse, elle cherche à s'affranchir et utilise les forces naturelles dont elle est si richement desservie.

On sait que la *Niagara Falls Company* a capté actuellement une quantité de force nécessaire à faire marcher trois turbines actionnant trois dynamos de 5,000 chevaux chaque. Elle se propose d'en construire sept autres de la même puissance pour sept nouvelles dynamos, de sorte qu'elle pourra disposer à un moment donné d'une force de 50,000 chevaux.

Elle loue cette énergie à des compagnies qui s'installent dans le voisinage. Parmi celles-ci se trouvent la *Chemical Construction Company* qui fabrique actuellement du chlorate de potasse correspondant à une tonne de chlorure de potassium par jour (1). Elle a en outre l'intention de produire du chlorate de sodium, de baryum et plus tard du chloroforme, de l'iodoforme, etc.

En Suisse, dans les environs de Genève, il est également question de capter une force de 50,000 chevaux en vue de la fabrication du chlore, de la soude, etc., par voie électrolytique.

Outre le chlorate de potasse l'usine de Vallorbes produit de grandes quantités de persulfate de soude et de persulfate d'ammoniaque qui sont employés dans le blanchiment des tissus.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1896, p. 99, et 1897, p. 92.
(2) *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1897, p. 267.

La chimie organique elle-même, ce domaine si vaste et cependant si particulier de la science, n'a pu se soustraire à l'incursion des méthodes électrolytiques. Appliquées déjà à la préparation industrielle de corps relativement simples tels que le chloroforme, l'iodoforme, le chloral, les essences de fruits artificielles, les amino-phénols, etc., ces méthodes se prêtent aussi à des réactions plus délicates et nous servent déjà à la préparation de certaines matières colorantes (1) : *fuchsine*, *orange direct*. Nul ne peut donc prévoir leur fécondité. Les électrolyses organiques nous promettent une ample moisson de résultats inattendus, si l'on en juge par les quelques fruits récoltés jusqu'à présent.

La chimie proprement dite n'a mérité le nom de science que du jour où l'on a contrôlé les réactions, la balance à la main. Dans l'électrochimie, le succès ne sera assuré qu'à la condition de joindre l'ampèremètre à la balance et d'étudier, de très près et simultanément, la densité du courant aux électrodes et la nature des réactions chimiques qui s'y produisent.

Four électrique. — Dans le four électrique nous n'avons plus affaire à l'électrolyse, l'énergie électrique se transforme en chaleur, et, cette chaleur étant concentrée dans des espaces clos et relativement restreints, on obtient des températures énormes qu'il était impossible de réaliser jusqu'à présent avec nos moyens actuels de chauffage. Grâce à ces températures, il est facile de provoquer des réactions, des combinaisons, des réductions et d'obtenir des résultats industriels qui, il y a dix ans encore, eussent été considérés comme des chimères.

Tout le monde connaît la voie nouvelle qui, en France, a été ouverte à la science et à l'industrie par les belles recherches de M. Moissan (2). Si, parmi les résultats obtenus, il en est peu jusqu'à présent qui aient reçu une application, il en est cependant qui sont entrés dans la pratique industrielle.

D'ailleurs, l'idée d'utiliser l'énergie électrique comme source calorifique a jailli presque simultanément dans beaucoup d'esprits.

(1) *Historique de l'Industrie suisse des matières colorantes artificielles*, par G.-F. Jaubert (Genève), 1896, p. 7.

(2) M. Moissan vient de réunir dans un volume paru chez Steinheil, éditeur à Paris, toutes ses recherches faites à l'aide du four électrique.

C'est ainsi qu'Acheson, aux Etats-Unis, en voulant reproduire le diamant, découvrit le carborundum ou carbure de silicium, cet abrasif si puissant, préparé jadis par une autre voie, par M. Schutzenberger (1). Ce carbure est obtenu en chauffant au four électrique un mélange de sable et de charbon et est maintenant employé aux lieu et place de l'émeri et du corindon.

Depuis 1893, époque à laquelle il a fait sa première apparition à l'Exposition de Chicago, sa production n'a fait qu'augmenter, tandis que celle du corindon et de l'émeri est allée en décroissant, comme le montre le tableau suivant (2) :

	1893		1894		1895		1896
	Tonnes.	Valeur.	Tonnes.	Valeur.	Tonnes.	Valeur.	Tonnes
Carborundum. . .	8	85,000 fr.	26	275,000 fr.	113	339,000 fr.	600
Corindon-émeri. .	1,727	702,945 fr.	1,220	547,500 fr.	385	282,000 fr.	

A mesure que la production de carborundum augmente, son prix diminue. Actuellement le prix de la tonne est d'environ 2,500 francs.

Dans la même année, M. Wilson, aux Etats-Unis, et M. Moissan, en France, préparent au four électrique le carbure de calcium, source de l'acétylène, ce nouveau mais parfois encore dangereux concurrent du gaz de l'éclairage. Nous n'insistons pas sur les avantages et les inconvénients de ce mode d'éclairage, notre collègue M. Guntz vous ayant exposé dans sa savante conférence tout le parti qu'on peut en tirer.

Bien que le procédé n'ait pas encore eu complètement la sanction de la pratique industrielle, nous citerons néanmoins les tentatives faites pour produire le phosphore en réduisant des phosphates mélangés de charbon au moyen du courant électrique. En 1893, *Electrical construction Company*, à Wednesfield, prépara journellement par le procédé Parker, Robinson et Readmann, environ 150 kilogrammes de ce métalloïde (3).

Ce nouveau mode de production de phosphore, s'il entre réellement dans la pratique, atteindra deux de nos industries les plus

(1) Voir notre rapport sur l'Industrie chimique à Chicago, p. 208.
(2) *The Mineral Industry*, par R.-P. ROTHWELL, New-York, 1895.
(3) *Electrotechnische Zeitschr*, 1893, p. 144.

anciennes et les plus prospères et qui faisaient surtout de l'exportation. Ce sont les maisons Coignet et C[ie], et Jacquand père et fils, A. Coignet, successeur, à Lyon.

L'énergie électrique employée sous la forme d'énergie calorique a encore reçu des applications dans la préparation des bronzes d'aluminium (procédé Cowles) et sert à obtenir les ferrochromes, les ferro-siliciums, les ferro-manganèses (1), etc.

Arrivera-t-elle à s'introniser dans la métallurgie de la plupart des métaux et en particulier dans celle du fer? Bien téméraire serait celui qui voudrait répondre à cette question par la négative! Tout dépend des conditions dans lesquelles se trouveront certaines mines. Si elles sont situées dans des régions dépourvues de combustibles, ou bien si les minerais ne peuvent être réduits par les procédés ordinaires, il est évident que l'application de l'électricité s'impose.

Cette exposition succincte que nous venons de faire du rôle que joue l'électricité dans l'industrie chimique suffit, je l'espère pour vous faire comprendre toute l'importance que peut avoir, dans l'avenir cette source d'énergie. Elle suffit aussi pour vous montrer que cette partie de la science a non seulement droit de cité dans notre enseignement chimique, mais qu'elle exige ses locaux, ses installations spéciales.

L'électrochimie est un chapitre de la chimie générale aussi bien que la métallurgie. Pour le chimiste, l'énergie électrique est un moyen et non un but. Il n'a pas plus à s'occuper de l'étude de l'agent électrique en lui-même qu'il n'étudie l'agent chaleur ou l'agent lumière.

Ce qui lui est seul nécessaire, c'est de connaître le maniement des machines dynamo-électriques, des accumulateurs, du four électrique, au même titre que la balance, le polarimètre, etc.

Bien qu'en France nos savants ne soient pas restés étrangers à la chimie physique et à l'électrochimie, et qu'ils aient contribué pour une très large part à leur progrès, non seulememt il n'existe pas de laboratoires spéciaux ni d'instituts destinés à donner asile à ces sciences; mais, dans la plupart des universités, ce chapitre de la chimie n'est même pas enseigné. Paris, Grenoble

(1) Brevet Heibling. *Chem. Zeit.*, 1897, p. 160.

et Nancy sont les seules facultés qui sont dotées de cet enseignement et encore, à l'Institut chimique, nous en sommes pourvus, grâce au bon vouloir et à l'abnégation d'un de nos jeunes collègues.

Il en est tout autrement en Allemagne et en Angleterre.

Dans ce dernier pays, c'est à l'initiative privée que Londres doit le plus beau laboratoire qui existe actuellement pour cette partie de la science. M. Mond, le grand industriel, connu non seulement par l'étendue et la puissance de ses usines qui produisent annuellement près de 200,000 tonnes de soude par le procédé Solway, mais encore par ses belles recherches sur le nickel-carbonyle et ses applications, a monté à ses frais un laboratoire de chimie physique auquel il a consacré deux millions cinq cent mille francs.

Ce laboratoire, ouvert gratuitement à tous ceux qui sont capables de mener à bonne fin un travail, est exclusivement consacré à la recherche et est unique dans son genre.

On connaît la disposition des esprits en Allemagne, à l'égard de l'enseignement et de son utilisation. Dès que, dans le domaine général du savoir il se produit une différenciation marquée, qu'une science nouvelle surgit, se dessine, on la met en mesure de se développer, de progresser, de façon à lui permettre de fournir un rendement aussi élevé que possible, tant au point de vue théorique qu'au point de vue de l'application.

L'électrochimie était à peine née, que sous la pression de l'opinion publique et des industriels les gouvernements ont procédé à la création de chaires dans la plupart des universités et des écoles techniques. Le tour des laboratoires n'a pas tardé à venir.

L'université de Leipzig vient d'être dotée de 450,000 francs pour la création d'un institut de chimie physique. Les écoles techniques de Darmstadt et de Carlsruhe vont consacrer la première 524,000 francs et la seconde 750,000 francs dans le but de construire des instituts de chimie et d'électrochimie.

Le retard apporté dans l'organisation systématique de notre haut enseignement chimique nous a été trop préjudiciable, pour ne pas tenir compte de ce nouvel exemple d'initiative que nous ont donné nos voisins.

Aussi avons-nous pensé qu'il est de la plus haute importance pour notre pays, de ne pas assister en indifférent à ces nouvelles

créations et de joindre nos efforts pour introniser à l'université lorraine ce nouvel et déjà si fécond enseignement.

A peine formé et mûri notre projet de fonder, à l'Institut chimique, des laboratoires de chimie physique et d'électrochimie obtint les plus précieux encouragements.

Grâce à l'intervention bienveillante et pleine de sollicitude d'un des avocats les plus distingués et les plus dévoués au haut enseignement à Nancy, M. L. Grillon ; grâce au plaidoyer aussi persuasif qu'élevé que M. Marquet, directeur général des usines de Dombasle, a bien voulu faire en faveur de notre projet, MM. Solvay ont mis avec empressement à notre disposition une somme de 100,000 francs. Ce don précieux montre quelle conception élevée et judicieuse ces deux généreux donateurs se font du rôle de l'instruction supérieure dans l'éducation nationale et dans l'industrie. L'université de Nancy leur en est profondément reconnaissante.

Sa reconnaissance s'étend non moins vive au sympathique directeur des hauts fourneaux de Pont-à-Mousson, M. Rogé, qui, par son chaleureux plaidoyer en faveur de l'Institut chimique, a pu intéresser à notre cause la puissante société dont il gère les intérêts avec tant de succès. En son nom, M. Rogé vient de nous faire don de 10,000 francs (1).

D'après nos estimations une somme de 400,000 fr. est nécessaire pour la construction de laboratoires spéciaux qui renfermeront les machines motrices, les dynamos, les fours électiques, les accumulateurs, les cuves électrolytiques, les instruments de mesures indispensables au nouvel enseignement *pratique* d'électrochimie sans oublier les appareils nombreux et délicats de chimie physique, partie de la chimie dont l'étude est nécessairement corrélative de l'électrochimie. Dans cette somme nous comprenons également l'installation définitive des laboratoires de teinture et d'impression.

Comme conclusion à notre introduction à notre rapport sur l'Industrie chimique à l'Exposition de Chicago, introduction dans laquelle nous avons dressé un tableau aussi sincère et aussi fidèle que possible des causes de déchéance de notre industrie chimique

(1) Nous apprenons qu'actuellement le montant des sommes recueillies par la Faculté des sciences s'élève à 215.000 francs.

nous disions : « Pouvoirs publics et départements, villes et particuliers doivent réunir leurs efforts pour tenter une réorganisation profonde de nos institutions scientifiques, pour les doter largement et leur assurer cette indépendance sans laquelle l'esprit ne peut prendre son essor. »

Nous sommes heureux et fier de le déclarer, cet appel a surtout eu de l'écho dans notre chère Lorraine. C'est elle qui s'est mise à la tête du mouvement. C'est, à Nancy, une municipalité généreuse et intelligente qui après avoir doté l'université d'une chaire d'histoire de Lorraine, vient de créer un enseignement des colorants appliqués à la teinture et à l'impression et un cours de physique industrielle. Ce sont maintenant nos chefs d'usine qui, pénétrés de l'utilité du haut enseignement et de sa répercussion féconde sur l'industrie, se sont royalement intéressés et s'intéresseront encore à notre œuvre. Demain, nous en avons le ferme espoir, nos pouvoirs départementaux qui, en mainte occasion déjà, ont témoigné de leur sollicitude envers l'Université, nous voteront les crédits nécessaires pour la création définitive d'un enseignement de chimie physique et d'électrochimie.

Tout en jouissant des bienfaits de la science, des esprits confinés par goût et par éducation dans des domaines étrangers à cette science ne manqueront pas de trouver qu'elle a des appétits à nul autre pareils, qu'elle est insatiable.

Ceux-là, pour ne pas sortir de notre sujet, nous les renvoyons à ce que nous avons dit de la lutte qui s'est engagée entre l'industrie de l'alizarine et la culture de la garance.

Toutes les digues que l'on essaiera d'opposer aux flots lentement, mais progressivement envahissants de la science, seront fatalement et irrémédiablement rompues.

Nous engagerons aussi ces esprits timides à jeter un regard sur les efforts qui se font à l'étranger et particulièrement en Allemagne. Ils trouveront alors que notre haut enseignement est bien modeste, quand ils apprendront que, seule, l'université de Strasbourg, notre rivale la plus rapprochée, a dépensé, depuis vingt-cinq ans, plus de 17 millions de francs pour la construction de ses laboratoires et de ses instituts.

Et quand ils sauront, qu'en Amérique, la plupart des universités ont été fondées et sont entretenues avec des subventions,

des donations particulières, qui s'élèvent actuellement à 58 millions de francs pour celle de Chicago, à plus de 60 millions de francs pour celle de Cambridge, près de Boston, et qui atteindront un jour 200 millions pour l'université Leland-Stanford, en Californie, leur étonnement sera teinté d'inquiétude.

Ils consentiront même à trouver insuffisants les 5 millions qui sont nécessaires à l'université de Nancy pour se mettre progressivement en état de lutter avec sa voisine d'au delà des Vosges. Sans doute, cette somme est inférieure à celle qu'on a affectée à l'université de Strasbourg. Mais elle peut suffire si nos architectes, se dégageant de leurs vieux errements, qui consistent à subordonner toute la construction d'un monument à l'effet extérieur d'une façade, cherchent à approprier l'édifice à l'usage qui lui est réservé.

La science est une coquette très exigeante et très onéreuse, mais elle ne demande pas de palais, de temples pour l'abriter. En fait d'architecture, le style usine lui suffit.

Il lui faut surtout de l'espace, de l'air et de la lumière. Elle demande, en outre, une fidélité à toute épreuve et un culte de tous les instants.

Si la création récente de nos quinze universités disséminées sur notre territoire a été, vu nos ressources budgétaires, une erreur, nous dirons plus, une très grande faute, il faut reconnaître qu'elle constitue un premier pas vers la décentralisation intellectuelle. Il adviendra de cette décentralisation ce que nous voulons qu'il en soit. Ce n'est pas en faisant de beaux discours sur les effets désastreux de la centralisation à outrance, surtout quand ces effets oratoires ont pour unique théâtre la capitale, que l'on arrivera à un résultat.

C'est par des actes, par des efforts continus, par une collaboration et une mise en œuvre de toutes les forces matérielles et intellectuelles d'une région, que l'on pourra s'affranchir de cette tutelle si stérilisante pour nos esprits, et qui a été et est encore si fatale pour l'évolution du savoir et des idées.

C'est aux universités régionales qu'incombe le devoir de former ses hommes de loi, ses ingénieurs, ses médecins, ses chimistes, ses professeurs. Comme le pressentait et le souhaitait éloquemment Jules Ferry, « notre haut enseignement s'inspirera

des idées propres à chaque région dans la variété que comporte l'unité du pays ».

La science est *une* dans ses principes, mais elle varie dans ses méthodes et dans ses applications.

Nulle autre région de notre pays n'offre un champ si vaste et si varié, pour la mise en valeur des conquêtes de la science.

Nulle autre ne possède des richesses minérales d'une étendue aussi considérable et d'une utilité aussi immédiate. Le sel, cette pierre angulaire de la grande industrie chimique, a fait surgir ces nombreuses usines dont les produits se diffusent de par tout le territoire. Bientôt, la Lorraine sera l'unique productrice de soude de toute la France.

Maintenant, si nous portons nos yeux sur d'autres parties de notre province, nous y trouverons, dans tout son prodigieux développement, l'industrie par excellence, base de toutes les autres, celle du fer, qui par la puissance de sa production et la qualité de ses produits peut, à juste raison, dicter ses lois à toutes les industries similaires de notre pays. Etant donné les gisements énormes de minerai de fer qu'on a reconnu exister sur les confins du département, il est permis de supposer que, malgré sa prospérité actuelle, l'industrie de la fonte et de l'acier n'en est qu'à ses débuts et qu'un avenir plus brillant encore lui est réservé. L'activité, l'ingéniosité et l'énergie déployées par les promoteurs de cette industrie en sont d'ailleurs les meilleurs garants.

La métallurgie, la grande industrie chimique ne sont pas les seuls aliments dévolus à l'esprit d'entreprise des habitants de la Lorraine. Nombreuses et variées sont les autres branches de l'activité nationale, qui ont pris naissance dans notre contrée et qui portent ce cachet spécial dû au génie de la race. Nos industries céramiques, nos verreries, nos cristalleries, nos brasseries, nos tanneries, nos usines de blanchiment, nos teintureries, nos fabriques de tissus imprimés, nos filatures, nos tissages, nos papeteries (1), témoignent d'une variété d'efforts et d'une sou-

(1) Tout ce qui concerne le côté chimique de ces diverses industries est représenté par un enseignement à l'Institut chimique. Trois professeurs et un chef des travaux se sont distribués ces divers enseignements qui se font successivement, pendant une période de deux ans, de façon que les élèves puissent parcourir tout

plesse d'imagination qu'il est rare de trouver réunies au même degré, et avec autant de sens artistique dans une autre région.

Nous sommes loin, Messieurs, du sujet qui fait l'objet principal de cette conférence. Qu'il nous soit permis, avant de terminer, de résumer brièvement nos idées sur l'étude de la science et sur son intervention dans l'industrie.

Grâce à la facilité avec laquelle se font les échanges intellectuels aussi bien que les transactions commerciales, grâce aussi aux aptitudes différentes que chaque peuple possède et acquiert par suite des qualités de race, des circonstances climatériques, des conditions d'existence, l'instruction, le savoir avec ses émanations les plus diverses ne sont plus l'apanage exclusif d'une nation.

Prétendre, de nos jours, qu'un seul peuple puisse conquérir, comme autrefois, ce monopole, cette hégémonie intellectuelle, c'est avoir de singulières illusions.

Toutes les nations concourent actuellement, et suivant leur génie propre, à augmenter le patrimoine scientifique et moral de l'humanité.

Toutes s'ingénient à tirer de ce patrimoine le meilleur profit et pour leur prospérité matérielle et pour leur perfection morale.

Chacune cherche et doit chercher à faire, aussi honorablement que possible, sa partie dans ce concert de l'intelligence et du savoir, sans se bercer de l'espoir chimérique de pouvoir le diriger exclusivement.

Et c'est à celle qui aura les plus profondes traditions de savoir, d'énergie, de vitalité et d'humanité que sera dévolue la plus grande part de bien-être, dans son acception la plus haute et la plus générale.

Nul peuple au monde n'est, pour le moment, aussi riche en nobles traditions que le nôtre ; nul n'est aussi bien doué et ne

le cycle durant leur séjour à l'Institut chimique. Ainsi, outre la chimie générale qui est traitée par trois professeurs et deux chefs de travaux, la chimie appliquée comprend : la métallurgie du fer, les combustibles, la céramique, la verrerie, la fabrication des cyanures et des couleurs minérales ; la brasserie, qui bientôt sera abritée dans un édifice spécial, la distillerie, la sucrerie, la féculerie, les analyses agricoles ; l'industrie des matières colorantes avec leur application à la teinture et à l'impression. Quatre professeurs, un maître de conférences et trois chefs de travaux, se partagent l'ensemble de cet enseignement qui est actuellement le plus complet qui existe dans les facultés de France, y compris celle de Paris.

possède une réserve de savoir et d'intelligence, et une réceptivité aussi puissante que le nôtre.

Malheureusement, nous paraissons vouloir nous endormir sur l'oreiller de nos traditions et rester absorbés dans la contemplation de nous-mêmes et de notre savoir.

Cultiver la science pour elle-même est la première des tâches et aussi la plus noble ; nous n'y faillirons jamais.

La nature de notre esprit et nos aspirations s'y opposent d'ailleurs.

C'est même une tâche utile, car la science désintéressée est la source féconde de toute science appliquée.

Sans compter ses effets désastreux au point de vue moral, l'utilitarisme exclusif ne peut que remporter des victoires passagères et peu durables.

En présence de la lutte économique, sans cesse plus âpre, il faut donc savoir allier judicieusement le savoir avec la pratique.

Nous deviendrions de nobles dupes si, par esprit chevaleresque, nous jetions au vent d'une publicité hâtive nos découvertes avant d'en avoir tiré tout le suc possible au profit de notre industrie nationale.

Il faut donc que la science devienne militante ; il faut que le savoir soit doublé de volonté et que cette volonté soit agissante. Il faut, en résumé, que les énergies scientifiques et industrielles s'associent, collaborent et s'inspirent mutuellement ; c'est à cette condition seule que notre pays pourra garder son rang élevé dans la hiérarchie intellectuelle des nations, et reconquérir sa situation comme puissance productrice.

Vous ferez, Messieurs, la plus méritoire des œuvres en associant vos efforts aux nôtres pour contribuer au progrès de la science et au développement de la prospérité nationale.

SOMMAIRES

Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris.

31 *mai* 1897. — Moissan (H.) et Dewar (J.) : Sur la liquéfaction du fluor. — Gautier (Armand) : Sur le rôle que jouent les matières humiques dans la fertilité des sols. — M. R. Colson soumet au jugement de l'Académie un Mémoire ayant pour titre : « Action du zinc et d'autres métaux sur la plaque photographique. » — Ponsot : Sur un moyen de reconnaître une bonne méthode cryoscopique. — Wyrouboff et Verneuil (A.) : Sur la purification du cérium. — Moissan : Remarques à propos de la Communication de MM. *Wyrouboff* et *Verneuil*. — Osmond (F.) : Sur les alliages du groupe argent-cuivre. — Mourelo (José-Rodriguez) : La phosphorescence du sulfure de strontium. — Prunier (L.) : Contribution à l'étude de la préparation de l'éther ordinaire. — Ville (J.) et Moitessier (J.) : Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine avec les chlorures métalliques. — Vignon (Léo) : Appareil pour l'analyse industrielle des gaz. — Chuard (E.) : Sur les produits de décomposition du carbure de calcium et sur l'emploi de celui-ci comme phylloxéricide. — Weiss (G.) : Balance enregistrante. — Bouchard : Observations à propos de la présentation précédente, faite par M. *Marey*.

Bulletin de la Société d'encouragement.

Arts chimiques. — Rapport de M. A. Bérard sur un travail de M. Bishop relatif à l'essai des huiles par oxydation et extraits du travail de M. Bishop. — Vogt (G.) : De la composition des argiles. — Lémal (L.) : Recherches sur la coloration des verres par la pénétration directe des métaux ou sels métalliques. — Berthelot et Vieille : Sur les dissolutions d'acétylène et leurs propriétés explosives. — *Métallurgie*. — Etude micrographique de quelques alliages, d'après M. J.-E. Stead. — Osmond (F.) : Sur les alliages des groupes argent-cuivre.

Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

Avril 1897. — Quatrième rapport du Comité des recherches sur les alliages de l'Institution of mechanical Engineers.

Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux.

Mai 1897. — Denigès (G.) : Sur un nouveau mode d'essai des calculs biliaires. — Carles (P.) : Essai de l'albumine commerciale. — Dupouy (R.) : Etude sur les phénomènes d'oxydation produits par différents laits. — Soulard : Nouvelle étuve à dessiccation et stérilisation.

Annales des Mines.

4e livraison (1897). — Rateau : Appareils servant à mesurer l'humidité d'une vapeur. — Production minérale de l'Australasie en 1894. — Production minérale des colonies anglaises de l'Afrique en 1894.

Revue de Physique et de Chimie.

N° 7. 10 *mai* 1897. — Meker (P.) : Limite de sensibilité de quelques réactions des métaux.

Revue générale des matières colorantes.

Juin 1897. — Grimaux et Cloez : Sur l'isonitrosométhyldiphénylamine, couleurs dérivées. — Knecht : Mordants de tungstène et de molybdène. — Gros-Renaud : Des mordants dans la teinture et l'impression des tissus de coton. — Prud'homme Sur les mordants de chrome et l'oxycellulose. — Ménard : Fabrication des produits pyroligneux destinés à la teinture et à l'impression. — Kœchlin : Nitrosophénols mordants des couleurs basiques. — Kurz : Impression de l'indigo naturel sur tissus de coton. — Kœchlin et Lefèvre : Nouvelles couleurs. — Green : Rouge paranitraniline sur coton mercerisé. — Kœchlin : Remarques. — Lefèvre : Laboratoire de teinture et d'impression. — Bradbury : Danger du chlorate et du sulfocyanure.

Le Génie civil.

1er *mai* 1897. — Maglin (E.) : Four à oxyde de carbone à circulation continue et à récupération dit four de Rouen.

L'Éclairage électrique.

8 *mai* 1897. — Guye (Ch.-Eug.) : La fabrication du carbure de calcium à Vernier (Genève).

L'Électricien.

8 *mai* 1897. — Andréoli (E.) : L'or, le zinc et l'électrolyse.

Revue de Viticulture.

8 *mai* 1897. — Laborde (J.) : De la glycérine dans les vins provenant de raisins atteints de pourriture noble. — Duclou (G.) : Amélioration de la fermentation et du vin obtenu par l'emploi de raisins-ferments. — Kayser (E.) : Le chauffage des moûts. — Bouffard (A.) : Toujours la « casse des vins ».

Archives des Sciences physiques et naturelles (Genève).

15 *avril* 1897. — Reverdin (Frédéric) : Sur une matière colorante jaune dérivée de la denitrofluorescéine.

Nature (Londres).

29 *avril* 1897. — Le caoutchouc, la gutta-percha et leurs sources.

Elektrochemische Zeitschrift (Berlin).

1er *mars* 1897. — Mewes (Rudolf) : Sur la théorie de la thermo-électricité. — G. Platner : L'emploi des composés cyanés pour les éléments galvaniques. — Dunlop (Orrin E.) : Le nouvel établissement électrochimique aux chutes du Niagara. — Appareil de laboratoire pour l'électrolyse. — *Mai* 1897. — Chalmot (G. de) : Combinaisons de silicium, de cuivre et de fer. — Id. : Silicium chromé. — Tommasi (D.) : Sur la loi des constantes thermiques. — Koch (Adolf) : Appareil électrolytique pour la décomposition des solutions salines avec emploi de cathode de mercure. — Dunlop (Orrin-E.) : La nouvelle installation de la « Niagara Falls Hydraulic Power and Manufacturing Company » aux chutes du Niagara.

The Chemical News (Londres).

19 *février* 1897. — Beebe (Alfred C.) : Comment les élèves doivent-ils commen-

cer l'étude de l'analyse qualitative. — CLAYTON BEADLE : Viscose et viscoïde. — CLARKE (F.-W.) : Troisième rapport annuel du comité des poids atomiques. — GOMBERG : Sur l'action du réactif de Wagner sur la caféine et une nouvelle méthode d'estimation de la caféine. — VARREN (H.-N.) : Action du bore sur le fer et l'acier, et erreurs dans l'analyse du fer produite par la présence de cet élément. — FRIEDHEIM (Carl) : Détermination volumétrique du molybdène et du vanadium. — HARDIN (W.-L.) : Détermination des masses atomiques d'argent, de mercure et de cadmium par la méthode électrolytique. — *26 février*. KERN (Sergius) : Elimination de l'oxyde de cuivre et des alliages de cuivre. — TAYLOR (R.-L.) : Acide hypoiodeux et hypoiodates. — JANNASCH (P.) : Sur les silicates. — RIEGLER (E.) : Réaction sensible simple pour l'acide nitreux. — GOWALOWSKI : Les résidus de l'uranium. — GOMBERG : *Id.* (*suite*). — CROOKES (William) et DEWAR : La fourniture de l'eau à Londres. — CLARKE (F.-W.) : *Id.* (*suite*). — HARDIN (W.-L.) : *Id.* (*suite*). — 5 *mars* 1897. — BERTHELOT : L'âge du cuivre en Chaldée. — Carbure de calcium. — OTTO HERTING : Détermination du soufre dans les fers. — CLARKE (F.-W.) : Troisième rapport annuel du comité sur les poids atomiques. — VENABLE et BASKERVILLE (Ch.) : Les oxalates de zirconium. — 12 *mars*. BOUCHER (G.-G.) : Estimation volumétrique du soufre dans le fer, l'acier et les sulfures de fer. — KONING (L. de) : Estimation de l'acide borique dans les aliments. — — FRIEDHEM (Carl) : Détermination volumétrique du molybdène et du vanadium. — 19 *mars* 1897. — ASTON (E.) et NEWTON (L.) : Note sur l'estimation de l'oxyde de zinc. — MORGAN (J.-Jos.) : La détermination de l'acide titanique. — 26 *mars*. — GLASER (Ch.) : Estimation du thorium ; analyse chimique de la monazite. — CROOKES (William) et DEWAR : Fourniture de l'eau à Londres. — RICHARDS (Th.-W.) et PARKER (H.-G.) : Revision du poids atomique du magnésium. — 15 *avril* 1897. — DIVERS (E.) et TAMEMASA HAGA : Préparation économique du sulfate d'hydroxylamine. — URBOIN (G.) et BUDISCHOVSKY (Y.) : Recherches sur les terres à monazite. — DE KONINCK (L.) et PROST (E.) : Détermination volumétrique du zinc par le ferrocyanure de potassium. — WILLIAM RICHARDS (Théodore) et PARKER (George) : Revision du poids atomique du magnésium. — GILLINGHAM HIBBS (Joseph) : Les poids atomiques de l'azote et de l'arsenic. — EDMUND MILLER (H.) : Notes sur les ferrocyanures de zinc et de maganèse. — 23 *avril*. — PINERUA (E.) : Méthode de séparation du nickel du cobalt, du nickel du fer, et du cobalt de l'aluminium. — STONE (W.-E.) et BAIRD (W.-H.) : La présence de la raffinose dans les betteraves américaines. — FRANCIS PHILLIPS (C.) : La détermination du soufre dans le fer. — GOOCH (F.-A.) et WALKER (C.-F.) : Application de l'acide iodique à l'analyse des iodures. — PARR (S.-W.) : Le peroxyde de sodium comme troisième groupe de réactif. — WILLIAM CROOKES et DEWAR : La fourniture de l'eau à Londres. — REMSEN (Ira) : L'hydrolyse des amines acides. — 30 *avril* 1897. — SCHÜTZENBERGER et BOUDOUARD : Recherches sur les terres contenues dans les sables à monazite. — PAUL (Th.) et KRONIG (B.) : Conduite des bactéries envers les réactifs chimiques. — HYDE (F.-S.) : Modification de l'essai de Thalleoquine pour la quinine. — KELLEY (Jerome) et SMITH (Edgard-F.) : Action des vapeurs acides sur les sulfures métalliques. — GOOCH (F.-A.) : Estimation du molybdène par l'iodométrie. — WILEY (H.-W.) : Détermination de la potasse et de l'acide phosphorique dans les fourrages. — 7 *mai*. — RICHARDS (Joseph-W.) et THOMSON (John-A.) : Déterminations récentes de la conductibilité électrique de l'aluminium. — LANDIS (Edward-K.) : Solution titrée d'iode pour la détermination des sulfures. — SWINTON (A.-C.-C.) : Quelques expériences avec les rayons cathodiques. — RAWSON (S.-G.) : La séparation qualitative de l'arsenic de l'antimoine et de l'étain. — NORTON (P.-H.) : L'emploi de l'aluminium pour les condensateurs. — WILEY (Harvey-W.) : Quelques ferments importants en agriculture. — ID. : Récupération des résidus de chlorure de platine. — 14 *mai*. — DELAFONTAINE (Marc) : Sur les métaux de la fergusonite. — ID. : Sur la séparation du thorium du zirconium. — WILEY (Harvey-W.) : Ferments

importants du sol en agriculture. — HANTZSCH et KAUFMANN (A.-L.) : Contribution à l'étude de l'acide hyponitreux. — SWINTON (A.-C.-C.) : ID. (*suite*). — BAUBIGNY (H.) et RIVALS (P.) : Séparation du chlore et du brome.

Zeitschrift für analytische Chemie (Wiesbaden), t. XXXVI.

. Fasc. 2. — CHRISTENSEN (A.) : Dosage exact de l'acide phosphorique et arsénique. — JEDERMANN (R.) : Examen de l'essence de rose au point de vue de sa pureté. — FRESENIUS (W.) : Les vins doux et les vins du Midi. — Fasc. 3. — JOLLES (A.) : Dosage du fer dans l'urine. — MAYER (A.): Dosage de KOH. — HOLDE (D.): L'iode dans le beurre de cacao. — KRANT (R.): Détermination de l'acide borique. — GRUNHUT (L.) : Recherche du sucre dans le vin. — Fasc. 4. — GLASER (C.) : Action de l'acide oxalique et de l'oxalate d'ammoniaque sur le minerai de thorium. — MUTNIANSKI (M.) : Emploi du thiosulfate de Ba pour (titrer les solutions en iodométrie-alcalimétrie et acidimétrie. — JOLLES (A.) : Nouvel uromètre. — LECCO (M.) : Brûleur Bunsen. — FRESENIUS (W.) et GRUNHUT L.) : Etude des falsifications du café.

Zeitschrift für physiologische Chemie (Leipzig), t. XXIII.

Fasc. 1. 27 *mars*. — THESEN (J.-E.) : Phénylglycine et acide phénylglycine-o-carbonique. — ESCHLE : Contenance en iode de certaines algues. — LUDWIG (E.) : La graisse des kystes dermoïdes de l'ovaire. — ZEYNECK (R. von) : Les kystes dermoïdes. — BURIAN (R.) et SCHUR (H.) : Formation de nucléine dans l'organisme des mammifères. — CRAMER (C.) : La thrombosine. — CAPALDI (A.) : Acide cynurique. — VALHEN (E.): Acide désoxycholique.

Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, t. XXVIII, n° 2 (Leipzig).

23 *avril*. — POPE (W.) : La réfraction dans les sels cristallisés. — ID. : Combinaison de l'acide camphorique avec l'acétone. — WEINSCHENCK (E.): Minéralogie de la Bavière : graphite, anthophyllite et spessartine. — VIOLA (C.) : Instrument universel pour la cristallographie (1 pl.). — GOLDSCHMIDT (V.) : Un cas intéressant de cristallisation par fusion. — HINTZE (C.) : Phénakite cristallisée de Silésie.

Il Nuovo Cimento (Pise).

Février 1897. — VOLTA (A.) : L'endothermicité de l'acétylène et d'autres carbures d'hydrogène. — MARANGONI (C.) : Sur le pouvoir pénétrant des rayons X dans les métaux alcalins. — *Mars* 1897. — CAMPANILE (F.) : Un flacon à densité pour les liquides. — MONTI (V.) : Sur l'influence de la température sur la tension superficielle de l'eau et d'autres liquides. — VILLARI (E.) : Sur l'action de l'ozonateur sur les rayons X. — *Avril* 1897. — BOSI (I.) : Sur la résistance électrique des solutions salines en mouvement. — GUGLIELMO (G.) : Description de quelques appareils simples pour la détermination du poids moléculaire des corps en solutions diluées.

Gazetta chimica Italiana (Rome).

Fasc. 2, 1897. — LONGI (A.) et CAMILIA (S.) : Sur la détermination du manganèse dans les solutions manganeuses et permanganiques. — SCHIFF (U.) et MONSACCHI (U.) : Sur la dilatation de la solution des sels ammoniacaux et de l'hyposulfite de sodium. — PIUTTI (A.) : Sur la préparation de la β asparagine active. — ODDO (G.) : Groupe de $\beta\beta$ dicamphre. — PINERUA (E.) : Sur quelques réactions chromatiques produites dans les acides organiques principalement de l'acide tartrique, citrique et malique, au moyen des réactifs. — Fasc. 4, 1897. — MIOLATI (A.) et LOTTI (A.) :

Sur la préparation de la métaxilidine. — Werner (A.) et Miolati (A.): Contribution à l'étude de la constitution des composés inorganiques. — Tarugi (V.): Effets de l'acide thioacétique sur les solutions salines. — Ciamician (G.) et Piccini (A.): Etude sur la constitution des bases qui se forment de l'indol par l'action des iodures alcooliques sur la dihydrotriméthylquinoléine. — Spica (M.): Etude chimique sur les sophistications du sumac et méthodes pour la recherche. — Zecchini (F.): Sur le pouvoir réfringent du mélange de deux liquides. — Garelli (F.) : Expérience pour déterminer la constitution de la tropanine et de la granatonine par voie cryoscopique.

Monatshefte für Chemie (Vienne), vol. XVII.

10e partie, *décembre* 1896, paru le 22 *février* 1897. — Murmann (E.) · Sur l'analyse quantitative du cuivre. — Vol. XVIII, 2e et 3e parties. 1897. — Brunner (Karl): Sur l'indolinone. — Blau (F.): Connaissance de l'aldéhyde salicylique. — Ulzer (F.) et Seidel (K.) : Sur l'acide lactique. — Henrich (F.): Sur deux modifications de la mononitrorésorcène. — Kohn (L.): Sur les produits de condensation de l'aldéhyde isovalérique.

American Chemical Journal (Baltimore).

Janvier 1897. — Loring Jackson (C.) et Itner (Martin-H.) : Sur le parabromodimétanitrotoluène et quelques-uns de ses dérivés. — Killyer (H.-W.) et Crooker (O.-E.): L'éthylate d'aluminium. — Fannie (T.) Littleton : Sur les conditions qui affectent la détermination volumétrique de l'amidon au moyen de la solution d'iode. — Bartlett (Edwin-J.) et Rice (William-F.): L'hydrure d'argent. — Talbot (Henry-P.): Sur les propriétés appartenant aux protéides, solubles dans l'alcool, du blé et de certaines autres céréales. — Chalinot (G. de): Le siliciure de chrome. — Bradley (W.-P.) et Kniffen (F.) : L'acide paraisobutyphénoxylacétique. — Boltwood (B.-B.) : Sur une pompe de Sprengel automatique simple. — *Mars* 1897. — Griffin (J.) : Sur la décomposition des composés diazoïques. — Id. : Sur l'acide métatoluensulfonique. — Jackson (Loring) et Itter (Martin-H.) : Sur les composés colorés obtenus par l'éthylate de sodium et certains composés aromatiques nitrés. — Wheeler (L.) et Metcalf : Sur l'action de l'éther éthylchlorocarbonique sur la formanilide. — N° 4. 1897 — Mabery (Ch.-F.) et Hudson (Edward-J.): Sur les butanes et les octanes du pétrole américain. — Orndorff (W.-R.) et Moyer (C.-B.): Le tétrabromure de naphtalène $C^{10}H^8Br^4$. — Loring Jackson (C.) et Comey (A.-M.) : Sur l'acide hydrocobaltocobalticyanique et ses sels. — Kastle (J.-H.): Sur les analogies dans la composition des sels de calcium, de strontium et de baryum. — Grindley (H.-S.) et Sammis (J.-L.): Action des mercaptides sur les quinones. — Schwartz (S.-E.): L'action de l'éthylate de sodium sur les bromures d'amides. — Remsen (Ira): L'hydrolyse des amides acides.

Le Gerant : C. NAUD.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

Tome II. N° 7. Juillet 1897.

LES

ACTUALITÉS CHIMIQUES

REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

COMBINAISON DES CORPS SOLIDES

PAR LE CHOC ET LA PRESSION

PAR

MM. F. DUSSAUD et George-F. JAUBERT

Conférence faite à la Sorbonne le 26 avril 1897

Par M. F. DUSSAUD

Nous nous sommes proposé d'étudier les phénomènes qui se passent au contact de deux corps différents lorsqu'on les comprime ou lorsqu'on les choque l'un contre l'autre avec des pressions ou des coups l'intensités diverses.

Nous avons expérimenté le magnésium, l'aluminium, le cadmium, le zinc, l'argent, le nickel, le cobalt, l'étain, le bismuth, l'antimoine, le cuivre, le plomb, le fer, le manganèse, le chrome, le platine, l'iridium et l'or.

Tous ces métaux ont été comprimés ou choqués sur le quartz, l'émeraude, la topaze, le corindon, le verre et la porcelaine.

Tantôt les deux opérations étaient séparées, tantôt elles étaient simultanées.

Dans tous les cas, la compression et la percussion ont varié dans d'énormes limites d'intensité.

Nous avions un double but :

Notre première intention était d'apporter une contribution à la théorie des phénomènes d'adhésion si précieux dans l'industrie et malheureusement employés jusqu'ici empiriquement, c'est-à-

dire qu'une foule de procédés utiles échappent, et qu'on travaille souvent au hasard.

Notre deuxième intention était de trouver des applications nouvelles et de résoudre certaines difficultés auxquelles nous avions été sollicités d'appliquer nos efforts.

Nous avons été assez heureux, après de longues recherches, pour mener à bien la tâche qui nous avait été confiée et pour fournir aux arts un nouveau procédé de décoration.

Nous avons commencé nos recherches par l'étude scientifique des phénomènes d'adhésion.

Il fallait en premier lieu un appareil capable de comprimer et de choquer.

Nous avons fait construire à cet usage un instrument que nous désignerons sous le nom de *percusseur-compresseur*.

Grâce à cet appareil, on peut soit frapper, soit comprimer séparément, successivement ou enfin simultanément.

Le percusseur-compresseur se compose d'une sorte de maillet à déclanchement automatique dont la force peut être réglée par la tension d'un ressort.

Cet instrument fonctionne dans tous les sens et on peut en régler soit la pression, soit la percussion.

Cet appareil peut naturellement se construire dans toutes les dimensions, si l'on a soin d'y adjoindre un coulisseau vertical.

Le percusseur-compresseur étant trouvé, il fallait imaginer un dynanomètre capable de mesurer à la fois le *choc* et la *pression*.

Le percussomètre-dynamomètre (fig. 1) se compose de deux parties distinctes réunies en un même appareil et fonctionnant simultanément.

I. *Le percussomètre.* Un doigt (voir le détail en *b*) communique le choc à une tige qui entraîne une aiguille *a*, l'aiguille *a* reste en place, tandis que la tige qui l'a entraînée est ramenée à sa première position au moyen d'un spiral. On peut donc lire sur un cadran la force du choc par la position de l'aiguille. Le cadran est gradué empiriquement en laissant tomber un poids connu de différentes hauteurs connues.

II. *Le dynamomètre.* Un ressort se comprime sous l'in-

fluence de la pression, un index se déplace le long d'une échelle verticale et indique la compression. La graduation a été

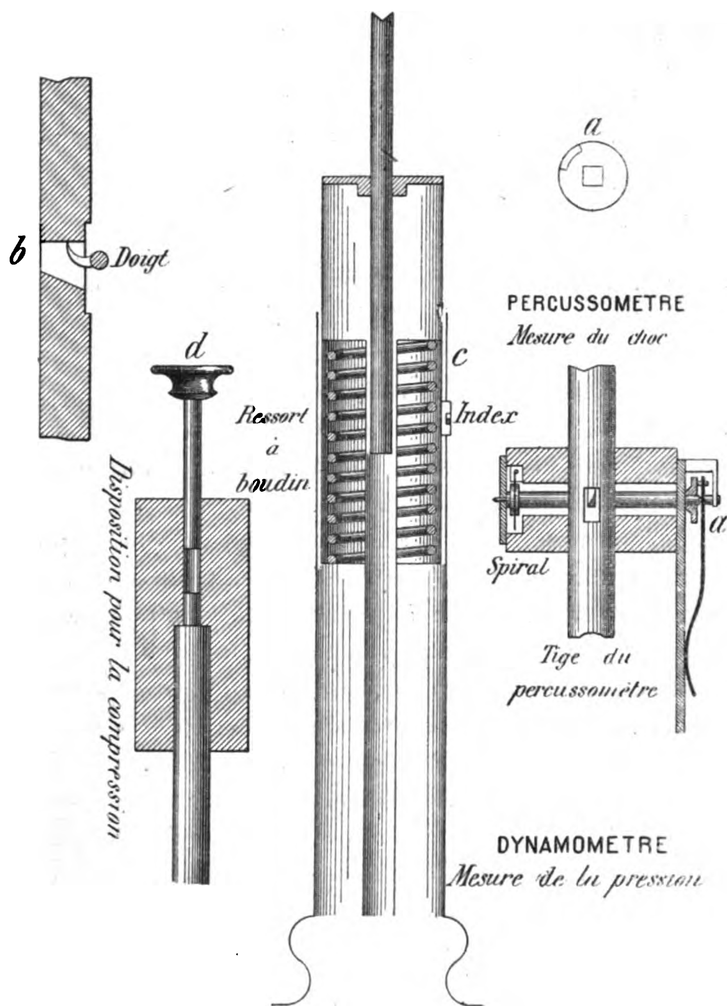


Fig. 1. — Percussomètre-manomètre.

faite empiriquement en plaçant des poids connus sur le plateau (en *d*).

d figure le dispositif pour la compression; cette partie peut prendre les formes les plus diverses suivant les usages.

C'est à ce nouvel appareil que nous avons donné le nom de *percussomètre-dynamomètre*.

Ceci étant dit sur les appareils de travail et les appareils de mesures, nous allons passer au mode opératoire.

Nous avons pris successivement des lames de quartz, d'émeraude, de topaze, de corindon, de verre; nous les avons fixées sur le plateau du *percussomètre-dynamomètre*, au moyen d'une sorte de porte-objet semblable à ceux des microscopes.

Puis nous avons adapté successivement à l'extrémité du *percusseur-compresseur* des petits cylindres des métaux suivants, de toute pureté :

Mg, Al, Cd, Zn, Ag, Ni, Co, Sn, Bi, Sb. Cu, Pb, Fe, Mn, Cr, Pt, Ir, Au.

Pour chaque métal et pour chaque cristal nous avons fait varier les chocs depuis ceux dus à un poids de 1 000 grammes tombant de 1 millimètre, puis successivement jusqu'à 1 mètre de hauteur, à moins que la rupture du cristal ait eu lieu avant.

La pression a varié de 2 atmosphères à 1000 atmosphères. A partir de 30 atmosphères, la pression était obtenue au moyen d'une presse hydraulique; à partir de 100 atmosphères, elle était obtenue au moyen d'une pompe d'un système spécial: nous n'opérions dans ce dernier cas que sur des poussières des métaux et des cristaux. Ces poussières étaient ensuite examinées au microscope, pour constater s'il y avait adhérence.

Les divisions du percussomètre-manomètre correspondaient à une table établie empiriquement, en plaçant sur le plateau un poids connu pour avoir la division du manomètre et en laissant tomber de diverses hauteurs un poids également connu pour obtenir les graduations du percussomètre.

Chaque expérience a été répétée dix fois et les moyennes ont été prises par les moindres carrés.

Les surfaces en contact étaient toujours rigoureusement propres.

Il serait fastidieux d'énumérer tous ces chiffres ; mais on peut, par le tableau ci-dessous, voir les résultats curieux que nous avons obtenus, résultats bien différents pour tous ces corps.

Nous avons d'abord employé la pression seule, puis le choc seul, puis le choc et la pression au moyen du percussomètre-

manomètre. Après chaque essai, le cristal était frotté au brunissoir et on examinait au microscope s'il y avait adhérence réelle.

La série des symboles horizontaux indique à quelle pression on a constaté un dépôt adhérent. La série des symboles verticaux

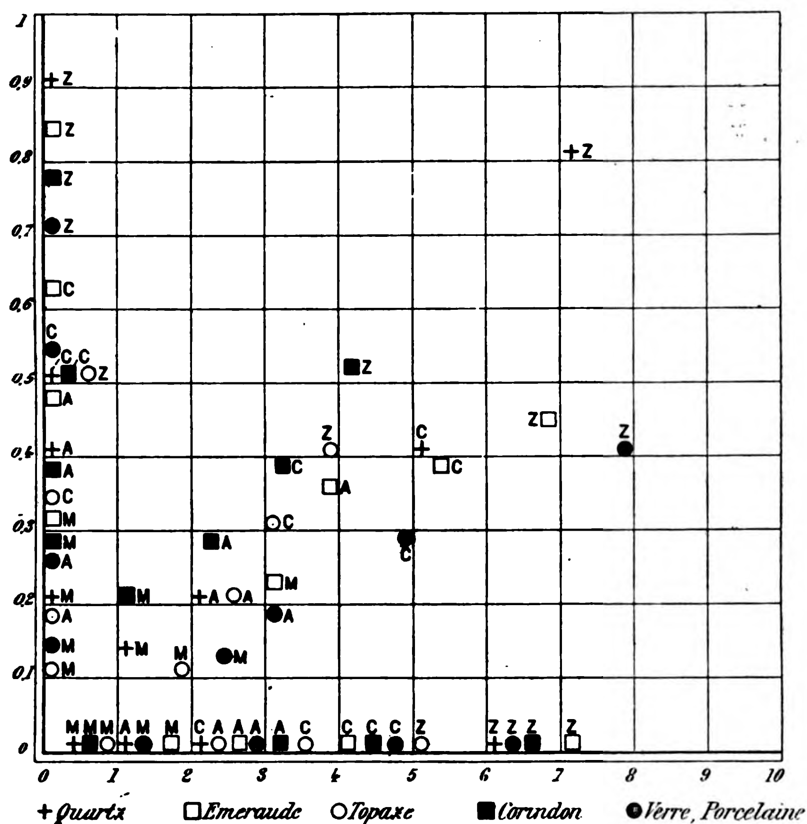


Fig. 2. — Graphique.

montre à quelle hauteur de chute un poids d'un kilogramme détermine l'adhérence du métal. Enfin, les symboles dans le plan de la figure nous renseignent sur la pression et la hauteur de chute simultanées pour lesquelles on a constaté un dépôt adhérent.

On devine dès maintenant les usages décoratifs qui peuvent intéresser les arts, par le fait de cette singulière adhérence de certains métaux pour le verre, la porcelaine et d'autres substances analogues. Il va sans dire que dans la pratique on ajoutera

le glissement et le roulement à la pression; on réussira surtout, croyons-nous, en usant de la projection de fines grenailles du métal choisi pour décorer, de même qu'on se sert avec avantage du sable projeté pour graver le verre.

Disons encore que le diamant est inattaquable par l'aluminium, le magnésium, le zinc, le cadmium; on a donc un moyen de le distinguer des strass qui, eux, sont facilement gravés par le magnésium, sans détérioration aucune et sans trace, après qu'on a effacé.

Théorie.

Nous essayerons, maintenant de trouver une explication de ces phénomènes d'adhérence :

Sont-ils dus à une combinaison des molécules terminales des deux corps en présence sous l'influence de la pression et du choc ou sont-ils dus à une simple action moléculaire très variable avec les corps en présence, laquelle a son analogue dans les phénomènes capillaires si variables aussi d'un corps à l'autre?

Là est la question.

Pour cela nous avons eu recours à l'expérience, sans aucune idée préconçue.

Première expérience. — Si nous passons sur le trait gravé par adhérence de l'aluminium sur le verre un couteau d'acier avec une pression de 30 atmosphères, nous n'arrivons pas à détacher le trait d'aluminium, il faut user le trait jusqu'à la fin. Il y a là une adhérence si forte qu'on ne peut la comparer qu'à une soudure.

Deuxième expérience. — Si nous traitons par l'acide chlorhydrique ou la potasse caustique, le dessin ne disparaît pas, le verre a été attaqué, corrodé, on le voit en se mettant à un jour convenable.

Troisième expérience. — Si nous ajoutons de l'eau aux surfaces en contact, nous facilitons l'action pour l'aluminium et le magnésium, nous la retardons pour le zinc et le cadmium; donc nous ne sommes pas en présence d'un phénomène purement physique. Le phénomène d'adhésion est différent de nature avec les divers métaux.

Quatrième expérience. — Nous avons essayé de verser les métaux

fondus sur le verre pour voir s'il y avait adhérence, nous avons constaté un résultat positif pour l'aluminium, le magnésium, le cadmium, le zinc et un résultat négatif pour les autres métaux. Donc l'adhésion ne venait pas seulement du choc et de la pression en tant que purs phénomènes physiques, mais aussi de la nature des substances en présence.

Contrairement à une opinion courante ni le plomb, ni l'étain fondu n'adhèrent au verre.

Cinquième expérience. — Nous nous sommes demandés si l'aluminium, le magnésium, le cadmium, le zinc, communiqueraient leurs propriétés adhésives aux alliages et nous avons constaté que oui.

Il suffit de les ajouter à raison de 4 p. 1000 au plomb et à l'étain pour avoir l'adhérence. Nous avons fabriqué, pour des ateliers de verrerie, une série d'alliages malléables à des températures diverses et inaltérables par toutes les substances ; ces formules d'alliages rendront de grands services à ces ateliers pour les joints et les soudures dans les appareils et les objets de verre ou pour leur étamage.

Sixième expérience — Nous avons ensuite étudié le choc et la pression à l'abri de l'air, c'est-à-dire en recouvrant les cristaux et les verres d'une couche mince de copahu, d'éther et de benzène, de chloroforme, de vaseline, de pétrole, de térébenthine, d'huile d'olive, de créosote et de phénol ; nous n'avons obtenu aucun résultat.

Tandis qu'avec l'ammoniaque, la potasse, le salpêtre, les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, le chlorure de sodium et le vinaigre nous avons obtenu des adhérences.

Donc l'adhérence manque avec les substances qui s'opposent à l'oxydation de l'aluminium, du magnésium, du zinc, du cadmium; elle a lieu avec les substances qui ne s'opposent pas à l'oxydation.

Cette oxydation des parties terminales des métaux met les surfaces des cristaux et du verre dans un état spécial dont nous avons eu la preuve de la façon suivante :

Septième expérience. — Nous constatons en effet qu'il y a formation d'alumine, de magnésie, d'oxyde de zinc et d'oxyde de cadmium lorsqu'on comprime ou choque, car si on recouvre d'eau une

plaque et si on comprime avec un morceau d'aluminium ou de magnésium, il y a dégagement de bulles gazeuses microscopiques, lesquelles sont de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau.

Avec les autres métaux il n'y a pas dégagement de bulles d'hydrogène.

Huitième expérience. — Nous avons constaté ensuite que l'alumine, la magnésie, les oxydes de Zn et de Cd avaient une certaine adhésion pour le verre pour des chocs ou des compressions un peu élevées, et nous avons tiré un procédé pratique pour avoir des verres dépolis fort jolis et variés.

Neuvième expérience. — Nous avons enfin observé qu'on facilitait l'adhérence de l'aluminium, du magnésinm, du calcium, du zinc en saupoudrant légèrement l'objet à graver avec de l'alumine ou de la magnésie.

De plus, ce qui montre que l'alumine n'agit pas seulement par sa dureté, c'est qu'on peut la remplacer par le talc, substance très tendre.

Nous avons donc une sorte de mordant.

Donc, en résumé :

Les causes d'adhérence sont évidemment d'espèces multiples, mais il y a un rôle simultané joué par l'oxydation des métaux sous l'influence de la pression et du choc et il y a en outre un second phénomène chimique contemporain du premier et qui dépend de la nature des corps en contact. Ces deux phénomènes chimiques demandent une certaine valeur minimum de choc et de pression.

C'est à la cause de ce double phénomène chimique que nous avons donné le nom d'*affinité superficielle*, tandis que nous désignons son effet sous le nom de *combinaison terminale*.

Interprétation.

Nous nous efforcerons, maintenant, d'interpréter ces phénomènes et de les relier aux lois générales qui régissent la matière et doivent dominer tous les faits observés.

A cet effet nous avons tracé la courbe suivante (1) :

(1) Cette courbe ainsi que son interprétation sont empruntées à M. Pictet.

Soit en M un atome de métal et en V un atome de verre. Soit un dynamomètre retenant l'atome M qui chute vers l'atome V.

Représentons par des ordonnées les lectures faites sur le

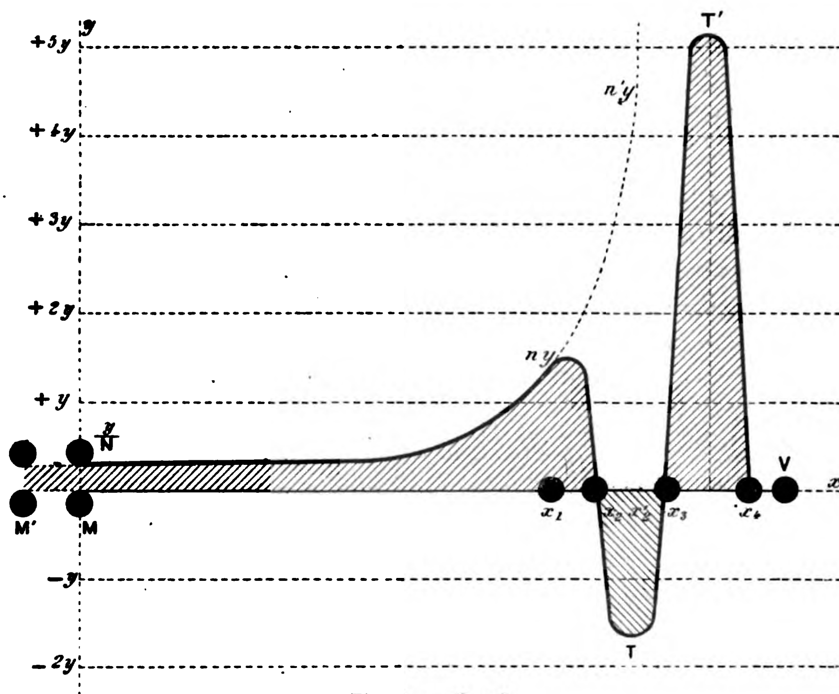


Fig. 3. — Courbe.

dynamomètre qui retient M. Ce sont les valeurs résultantes des attractions simultanées de la matière pour la matière et de la matière pour l'éther suivant les distances.

Voici par ordre les différentes phases :

Première phase : Gravitation

L'atome M part de M′ supposé à l'infinie distance de M. L'attraction M′O, infiniment petite au début, grandit jusqu'à la valeur $\frac{y}{N}$, valeur initiale de la phase inscrite sur le diagramme de la figure.

Pendant que l'atome M chemine de $\frac{y}{N}$ jusqu'en x_1, le dynamomètre inscrit des attractions tracées par la courbe $\frac{y}{N}$ ny.

Deuxième phase : Cohésion.

Au point ny nous voyons que la courbe inscrite sur le dynamomètre s'écarte du segment $ny\ n'y$, continuation de la courbe newtonienne. L'action de l'éther se fait sentir plus fortement et l'attraction effective M est arrivée en x_2. La surface des diagrammes $\frac{y}{N}\ ny\ x_2$ M' représente la somme des travaux positifs fournis par la gravitation et la cohésion depuis les espaces sidéraux jusqu'au zéro des températures. C'est l'expression totale du potentiel physique des deux atomes M et V.

Ce potentiel est toujours positif sans aucune exception connue.

Troisième phase : Affinité.

Ainsi que l'indique la courbe $\frac{y}{N}\ ny\ x_2$, la valeur numérique de la cohésion est arrivée à être nulle lorsque l'atome M est en x_2.

Nous rapprochons *par force* les deux masses, la courbe passe sous l'axe des x. La répulsion apparente atteint bientôt son maximum lorsque l'atome M est en x'_2, elle décroît pour être nulle en x_3. La surface $x_2\,T\,x_3$ représente l'énergie fournie par le dynamomètre, c'est toujours un travail négatif. *La première période* de la troisième phase s'inscrira nécessairement au-dessous de l'axe des x, l'affinité débute par une absorption d'énergie intérieure.

La deuxième période de la troisième phase commence lorsque l'atome M est en x_3 et se rapproche de V jusqu'en x_4.

L'attraction devient active, la courbe $x_3 x_4$ en représente les valeurs successives.

La somme algébrique des deux surfaces $x_2\,T\,x_3$ et $x_3\,T'\,x_4$ exprime l'énergie totale dégagée ou absorbée par le phénomène chimique.

Au moment du choc la molécule M de métal se trouve en x_2. Nous lui communiquons par le choc une certaine quantité de force vive, elle va se mettre en mouvement et ce mouvement dépendra de l'amplitude des vibrations qui vont se produire sous l'effet du travail fourni.

Nous pourrions, par l'analyse mathématique, montrer que le phénomène du choc rentre dans les équations générales qui dominent théoriquement tous les phénomènes de la chimie et

que la *combinaison des corps par le choc et la pression* rentre bien dans les phénomènes chimiques dus à l'*affinité* si l'on entend ce mot dans son acception la plus haute, c'est-à-dire, si l'on définit l'affinité de la façon suivante, définition par laquelle nous terminerons la première partie de cet exposé :

« L'affinité est la résultante des actions qui tiennent unis les éléments des corps composés. Dans l'étude de cette résultante, on doit tenir compte des actions naturelles qui peuvent modifier, c'est-à-dire déterminer ou faciliter, soit la combinaison des éléments, soit la décomposition des corps composés. Telles sont la chaleur, l'électricité, la lumière et même dans certains cas les effets mécaniques du choc et de la pression. »

C'est ce dernier point que nous voulions démontrer.

Application.

Il nous reste maintenant à parler des applications de la combinaison des corps solides par le choc et la pression.

Nous nous contenterons d'une simple énumération, car les détails sortiraient du cadre de notre exposé.

Cette première et bien incomplète étude de l'adhérence des métaux sur le quartz, le corindon, le diamant, la topaze, le verre et la porcelaine, a conduit dans la pratique aux résultats suivants :

I. Distinction des strass et des diamants, l'aluminium n'adhère que sur le strass, soit par choc, soit par pression.

II. Formules pour plusieurs alliages permettant de souder ou étamer le verre et de faire des raccords pour les tubes. Ces divers alliages résistent suivant leur composition presque à toutes les substances et aux différentes températures.

III. Procédé pour obtenir une série de verres dépolis d'un fort bel aspect, et de contextures différentes par friction avec des poudres d'alumine ou de magnésie.

IV. Décoration du quartz par des dépôts métalliques.

V. Décoration des porcelaines et du verre par des projections de grenailles d'aluminium.

L'ACIDE FULMINIQUE ET LES FULMINATES

PAR

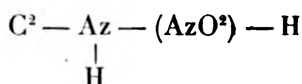
M. J. DUPONT

INGÉNIEUR-CHIMISTE

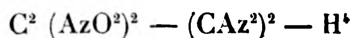
La découverte des fulminates remonte à l'année 1800, où Howard observa que les nitrates de mercure et d'argent chauffés avec de l'alcool donnaient naissance à des poudres fulminantes. Liebig et Gay-Lussac, en 1824, analysèrent ces sels et constatèrent qu'ils répondaient à la formule C Az O M, ce qui en faisait des isomères des cyanates. Pensant que cette formule devait être doublée, ils les considérèrent comme les sels d'un *acide dicyanique*.

Après Gay-Lussac et Liebig, de nombreux chimistes entreprirent des expériences en vue d'isoler l'acide fulminique et d'élucider sa constitution.

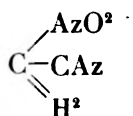
Laurent et Gerhardt, les premiers, admirent qu'il devait renfermer un groupement AzO^2 ou Az O, et écrivirent sa formule :



Schichskoff le regarde comme de l'alcool où (CAz^2) remplace O et 2 AzO^2 remplacent 2 H :



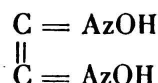
Kekulé en fait un dérivé du méthane :



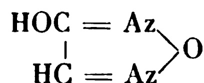
Plus près de nous, nous trouvons les formules plus modernes de M. Armand Gautier :



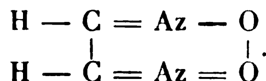
de M. Steiner :



de M. Divers :



et de M. Scholl :



Ces formules ont été proposées à cause de l'idée que l'on se faisait, que la molécule de l'acide fulminique renfermait deux atomes d'hydrogène doués de propriétés différentes. Cette opinion remontait aux travaux de Liebig et de Gay-Lussac, et était adoptée sans discussion.

Cependant les produits de l'action des divers réactifs sur les fulminates engendrent toujours des composés à un seul atome de carbone. Ainsi le chlore fournit du chlorure de cyanogène et de la chloropicrine :



$$C^2Az^2O^2Ag^2 - 6Cl = CAzCl + C\,(AzO^2)\,Cl^3 + 2\,AgCl.$$

De même, on n'a jamais trouvé dans les produits de décomposition trace d'acide oxalique, mais seulement de l'acide formique. Cette considération aurait dû tendre à faire écarter les formules où 2 atomes de carbone se trouvent soudés l'un à l'autre. M. A. Gautier avait tenu compte de ce fait dans la formule qu'il proposait.

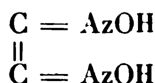
Enfin nous arrivons à la formule établie, en 1894, par M. J.-U. Nef :



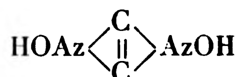
formule contenant un carbone divalent, qui fait de l'acide fulminique la *carbyloxime* ou oxime de l'oxyde de carbone :



Les idées préconçues avaient seules empêché quelques-uns des savants cités précédemment d'admettre cette formule si simple. C'est ainsi que M. Scholl (*D. chem. G.*, **23**, 3506) avait déjà entrevu la possibilité de l'existence de la formule d'une carbyloxime, mais il ne s'était pas arrêté à cette idée et s'était rallié à la formule polymère de Steiner :



ou à la formule :



M. Nef fut amené à établir sa formule en reprenant l'étude de l'action du bichlorure de mercure sur le nitro-méthane sodé.

Production de fulminate à partir du nitro-méthane sodé.

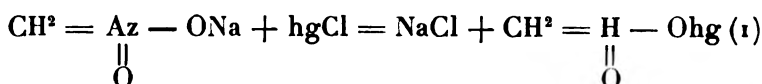
C'est à la suite d'une polémique soutenue contre M. V. Meyer à propos de la constitution du nitro-méthane qu'il entreprit ce travail. MM. V. Meyer et Rilliet avaient décrit un *mercure-nitro-méthane*,



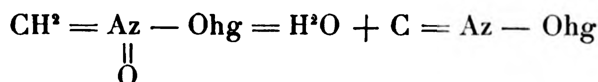
sous la forme d'une poudre jaune, insoluble dans l'eau, douée de propriétés explosives puissantes. M. Nef soumit l'étude de cette réaction à une critique sévère. Il constata que ce sel ne contenait pas d'hydrogène. La formule de MM. V. Meyer et Rilliet était donc inadmissible.

Parmi les produits de la réaction il trouva un corps cristallisant dans l'eau bouillante, qu'il put identifier parfaitement avec le fulminate de mercure. La formation de ce composé s'explique aisément.

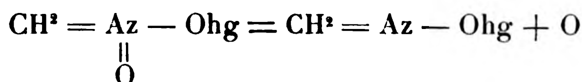
Il se forme bien en effet dans un premier temps le *mercure nitro-méthane :*



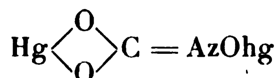
Mais celui-ci subit instantanément une oxydation intra-moléculaire et fournit le *fulminate de mercure :*



La quantité de fulminate obtenue est très restreinte. On conçoit en effet qu'un corps ainsi constitué, possédant un carbone divalent, soit doué d'une énorme puissance de réaction. Il enlève de l'oxygène au mercure nitro-méthane et le transforme en *mercure-formoxime :*



et donne lui-même la *mercuredioxycarboxime :*



corps jaune, insoluble dans l'eau, facilement explosible, identique avec le soi-disant mercure-nitrométhane de MM. Meyer et Rilliet. En réalité il n'a pas été possible d'isoler ces corps à l'état de pureté. Les chiffres fournis par l'analyse correspondent à un mélange de mercure dioxycarboxime et du composé O = C = Az O hg, avec prédominance de ce dernier.

Décomposition des fulminates. Chloroformoximes.

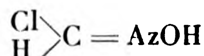
La démonstration probante de la formule se trouve dans l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur le fulminate de sodium. Depuis plus de soixante-dix ans, il a été admis que les fulminates traités par les acides fournissaient de l'acide cyanhydrique. Ce fait, avancé par Gay-Lussac et Liebig, a été depuis

(1) hg représente un demi-atome de mercure monovalent.

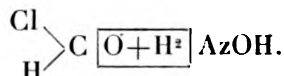
accepté et enseigné sans contestation. Ces savants avaient cependant annoncé qu'il leur avait été impossible de caractériser l'acide formé. Gay-Lussac dit :

« Dans l'intention d'obtenir quelques lumières à cet égard, nous avons essayé d'évaluer la quantité d'acide hydrocyanique qui se dégage lorsqu'on traite le fulminate d'argent par l'acide hydrochlorique... Nous espérions obtenir du cyanure d'argent; mais, à notre grande surprise, il ne s'est fait aucune précipitation quoique nous nous fussions assurés que la même dissolution d'argent donnait un abondant précipité lorsqu'on y versait de l'acide hydrocyanique. »

L'acide cyanhydrique était donc caractérisé uniquement par son odeur. M. Nef a reconnu qu'il ne s'en formait pas trace, et que le corps que l'on avait pris pour l'acide cyanhydrique n'était autre que la *chloroformoxime*



oxime du chlorure de formyle hypothétique :

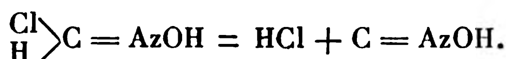


La chloroformoxime se prépare aisément au moyen du fulminate de sodium, obtenu lui-même par la méthode de M. Lobry de Bruyn. Du fulminate de mercure est mis en suspension dans l'eau et traité peu à peu par un peu plus que la quantité correspondante d'amalgame de sodium à 8 p. 100, d'abord dans un ballon refroidi, puis dans un flacon bouché ; on agite jusqu'à ce que la liqueur ne contienne plus de mercure. La solution est alors refroidie à 0° et on y ajoute lentement de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et refroidi également à 0°. On extrait à plusieurs reprises par l'éther, on distille le tiers du dissolvant à 40°, dans un courant d'air; on concentre ensuite sous pression réduite, et enfin on achève dans des dessiccateurs à vide. La solution éthérée concentrée doit toujours être maintenue à 0°.

M. Nef l'a également obtenue en traitant par l'acide chlorhydrique le fulminate d'argent.

La chloroformoxime se présente sous la forme de belles

aiguilles de plusieurs centimètres de long. Elle est très vénéneuse ; en solution étendue, son odeur rappelle celle de l'acide cyanhydrique. Il est probable que cette odeur se perçoit à la suite d'une dissociation du produit en acide chlorhydrique et carbyloxime :

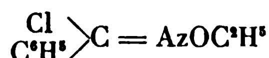


Cette solution produit les mêmes malaises physiologiques que l'acide cyanhydrique ; elle pique vivement les yeux et une inflammation se déclare à la suite de son action.

La chloroformoxime possède une grande puissance de réaction. A l'état solide ou en solution concentrée, elle peut être conservée pendant quelques heures à 0°. Abandonnée en très petites portions à la température ordinaire, elle se vaporise lentement et complètement. Si on en abandonne seulement quelques décigrammes, elle se colore en vert, et se décompose rapidement en dégageant une énorme quantité de chaleur La même décomposition s'observe quand on la chauffe à 40° dans le vide.

L'eau et l'alcool la dissolvent sans décomposition.

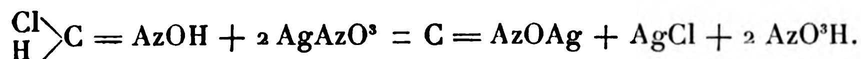
Elle est évidemment analogue à la *chloro-benzényléthoxime*



de MM. Tiemann et Krüger.

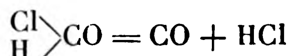
La constitution attribuée à la chloroformoxime est démontrée par l'étude de son action sur le nitrate d'argent, sur l'aniline et sur l'ammoniaque.

Action sur le nitrate d'argent. — Si l'on traite par le nitrate d'argent une solution de chloroformoxime, on obtient du fulminate d'argent :



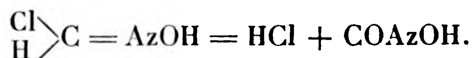
On retrouve ici un nouvel exemple de la tendance qu'ont les corps du type du chlorure de formyle à se dédoubler.

Le chlorure de formyle donne de l'oxyde de carbone et de l'acide chlorhydrique :



$$\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\!\!>CO = CO + HCl$$

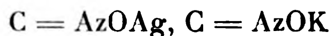
la chloroformoxime vraisemblablement se dédouble de la même façon en acide chlorhydrique carbyloxime



$$\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\!\!>C = AzOH = HCl + COAzOH.$$

Sous l'influence du nitrate d'argent, la même tendance se manifeste.

Le liquide est mis à digérer quelque temps avec une solution étudue d'acide phosphorique, puis filtré pour séparer le chlorure d'argent. Le précipité est lavé avec une solution de chlorure de potassium et le mélange abandonné en digestion. Par refroidissement ou évaporation, il se dépose le beau sel double décrit par Liebig:

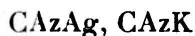


$$C = AzOAg, C = AzOK$$

en longues aiguilles plates et incolores. En dissolvant dans l'eau chaude et en ajoutant un excès d'acide nitrique, on voit se déposer en fines aiguilles du fulminate d'argent pur.

C'est ce sel que Gay-Lussac et Liebig avaient pris pour l'acide fulminique.

On voit que l'hypothèse de Gay-Lussac et Liebig de la présence dans la molécule de deux atomes d'hydrogène fonctionnant différemment, hypothèse basée sur l'existence de ce sel double, n'est pas justifiée. Ce sel composé est simplement analogue au cyanure double d'argent et de potassium

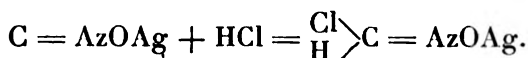


$$CAzAg, CAzK$$

également soluble dans l'eau et décomposable par l'acide nitrique avec formation de cyanure d'argent. La même remarque s'applique aux nombreux fulminates doubles obtenus par Davy avec le fulminate de zinc. L'analogie se poursuit plus loin, puisque, nous le verrons, il existe un ferrofulminate de sodium analogue au ferrocyanure. Elle existe également dans la ressemblance des actions physiologiques de l'acide cyanhydrique C = Az H et de

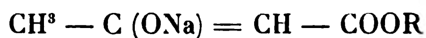
l'acide fulminique C = AzOH. Schichskoff avait déjà antérieurement constaté cette similitude de l'action physiologique des fulminates, remarquant de plus que l'acide fulminurique ou isocyanurique n'est pas toxique.

On conçoit aisément qu'un corps constitué comme l'est le fulminate d'argent puisse fixer simplement une molécule d'acide chlorhydrique sans que le métal soit éliminé :



$$C = AzOAg + HCl = {}^{Cl}_{H}\!\!>\!C = AzOAg.$$

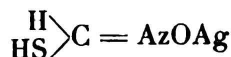
En traitant le fulminate d'argent en suspension dans beaucoup d'eau par de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient à la fois la chloroformoxime et son dérivé argentique. La première est extraite au moyen de l'éther, le second reste en solution dans l'eau. L'action subséquente de l'acide chlorhydrique engendre naturellement la chloroformoxime. On a donc un exemple remarquable d'un sel organique d'argent sur lequel réagit l'acide chlorhydrique sans que le métal soit attaqué. C'est un fait analogue à celui qui se présente avec les dérivés de l'éther acétylacétique sodé.



$$CH^3 - C\,(ONa) = CH - COOR$$

sur lequel réagissent les iodures alcooliques et les chlorures d'acides sans que le sodium soit éliminé.

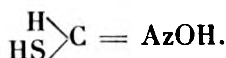
Un produit d'addition analogue prend naissance dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur le fulminate d'argent. En ajoutant à de l'eau contenant du fulminate une solution d'hydrogène sulfuré, on perçoit une forte odeur d'acide cyanhydrique ; la liqueur reste claire et possède à la fois les réactions du soufre et celles de l'argent ; le nitrate d'argent y fournit un précipité brun de fulminate et de sulfure d'argent, l'acide chlorhydrique y précipite du chlorure et du sulfure d'argent. Il s'est formé un produit d'addition



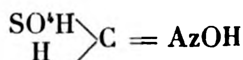
$$\substack{H\\HS}\!>\!C = AzOAg$$

qui n'est autre chose que le *thioformylhydroxamate d'argent* qui, comme le dérivé argentique de la chloroformoxime, est soluble dans l'eau. Par une action plus profonde de l'hydrogène sulfuré,

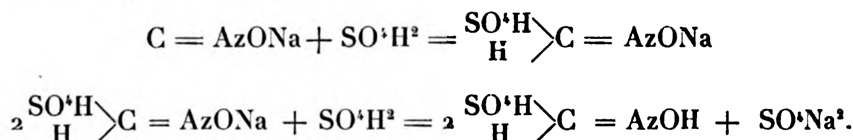
ce produit est décomposé en sulfure d'argent et *acide thioformylhydroxamique* :



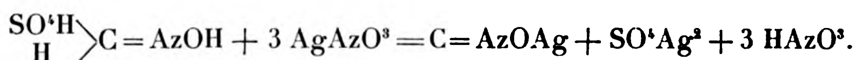
Cette propriété des fulminates de s'additionner les acides explique les faits observés par Scholvien. — Ce chimiste traita par l'acide sulfurique une solution de fulminate de sodium. En extrayant par l'éther, il obtint une solution qui, au contact du nitrate d'argent, donnait du fulminate d'argent. Il pensait donc avoir obtenu une solution d'acide fulminique libre. Il est évident qu'il avait eu entre les mains le *sulfate de formoxime* :



formé d'après la réaction



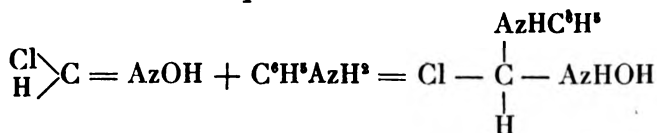
Le sulfate de formoxime est moins stable que le chlorure; il se dissocie encore plus facilement en acide sulfurique et carbyloxime. Traité par le nitrate d'argent, il fournit le fulminate d'argent :



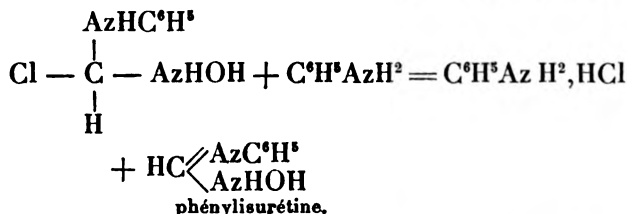
M. Ehrenberg également avait eu entre les mains un dérivé de la formoxime. Afin de préparer l'acide fulminique libre, il fit passer dans de l'éther tenant en suspension du fulminate de mercure un courant de gaz chlorhydrique sec. Il ne put isoler le produit ainsi préparé et décrit sa solution comme possédant une très violente odeur et un goût amer très prononcé. Ayant distillé l'éther sans précaution, il vit la masse se décomposer avec explosion. Il est évident qu'il s'agissait de la chloroformoxime.

Action sur l'aniline. — L'action de l'aniline sur la chloroformoxime fixe également la constitution de cette dernière.

Il se forme d'abord un *produit d'addition* :



qui réagit à son tour sur une seconde molécule d'aniline :



L'isurétine est le produit d'addition de l'hydroxylamine à l'acide cyanhydrique :

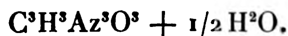


ou en l'écrivant comme M. Nef sous sa forme tautomère :

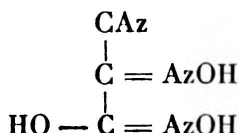


M. Nef a préparé la phénylisurétine par action directe du chlorhydrate d'aniline sur l'isurétine. Le produit résultant de cette action et celui qui est préparé avec la chloroformoxime et l'aniline fondent tous deux à 138° et sont par ailleurs parfaitement identiques.

Action sur l'ammoniaque. — On pourrait supposer que l'ammoniaque se comportera vis-à-vis de la chloroformoxime comme l'aniline et fournira de l'isurétine. Il n'en est pas ainsi, et la réaction est plus complexe. On obtient une substance possédant des propriétés acides à laquelle l'analyse assigne la composition :



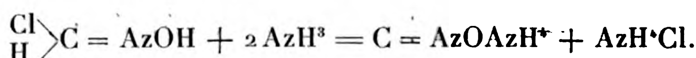
M. Nef lui donne le nom d'*acide cyanisonitrosoacétylhydroxamique* et lui assigne la constitution



Ce corps fond à 117-118°, en se décomposant; il donne deux séries de sels renfermant 1 et 2 atomes de métal monovalent. Sa solution aqueuse se colore en rouge sang par le perchlorure de fer.

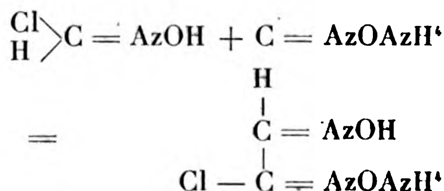
M. Nef explique sa formation de la façon suivante :

La chloroformoxime réagit d'abord sur l'ammoniaque en donnant le fulminate d'ammonium :



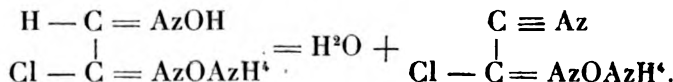
$$\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\!\!>C = AzOH + 2\,AzH^3 = C = AzOAzH^4 + AzH^4Cl.$$

Une molécule de chloroformoxime s'additionne au fulminate d'ammonium :



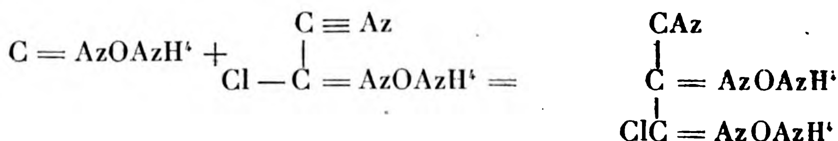
$$\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\!\!>C = AzOH + C = AzOAzH^4 = \begin{matrix} H \\ | \\ C = AzOH \\ | \\ Cl - C = AzOAzH^4 \end{matrix}$$

celui-ci perd une molécule d'eau :



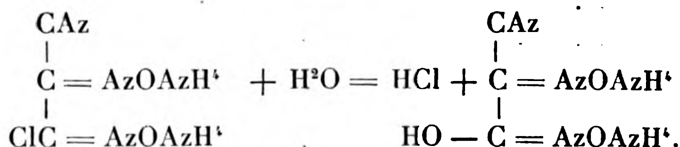
$$\begin{matrix} H - C = AzOH \\ | \\ Cl - C = AzOAzH^4 \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} C \equiv Az \\ | \\ Cl - C = AzOAzH^4. \end{matrix}$$

Ce produit à son tour réagit de la même façon sur une molécule de fulminate d'ammonium :



$$C = AzOAzH^4 + \begin{matrix} C \equiv Az \\ | \\ Cl - C = AzOAzH^4 \end{matrix} = \begin{matrix} CAz \\ | \\ C = AzOAzH^4 \\ | \\ ClC = AzOAzH^4 \end{matrix}$$

et le produit d'addition fixant H^2O, perdant HCl, donne le cyanisonitroso-acéthydroxamate d'ammonium :



$$\begin{matrix} CAz \\ | \\ C = AzOAzH^4 \\ | \\ ClC = AzOAzH^4 \end{matrix} + H^2O = HCl + \begin{matrix} CAz \\ | \\ C = AzOAzH^4 \\ | \\ HO - C = AzOAzH^4. \end{matrix}$$

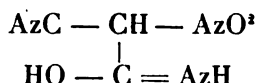
On observe une action analogue quand on met en présence le

fulminate de sodium et la formychloroxime. On obtient alors le sel correspondant de sodium.

Acide fulminurique et acide désoxyfulminurique. — Ces considérations jettent également la lumière sur la constitution des acides fulminurique et désoxyfulminurique.

L'acide fulminurique étudié par Liebig et Schichskoff prend naissance dans l'action du sel ammoniac sur le fulminate de mercure. On l'obtient également par action de l'eau sur le fulminate. C'est un acide monobasique, pour lequel on a adopté la formule $C^3 H^3 Az^3 O^3$.

C'est un isomère de l'acide cyanurique ; Steiner lui a donné une formule vraisemblable :

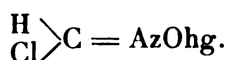


$$\begin{array}{c} AzC - CH - AzO^2 \\ \quad\quad | \\ HO - C = AzH \end{array}$$

qui en fait la *nitrocyanacétamide*.

La formule de M. Nef permet d'expliquer sa formation.

Le fulminate d'argent donne avec le sel ammoniac de la mercurechloroformoxime.



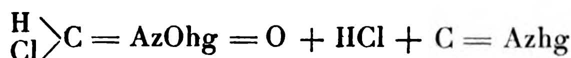
$$\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \rangle C = AzOhg.$$

Celle-ci s'unit intacte au fulminate :



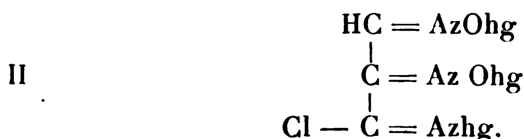
$$\text{I} \qquad \begin{array}{c} H - C = AzOhg \\ | \\ Cl - C = AzOhg \end{array}$$

Mais la mercurechloroformoxime perd de l'oxygène et se transforme en cyanure de mercure :



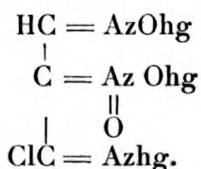
$$\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \rangle C = AzOhg = O + HCl + C = Azhg$$

lequel se combine au corps précédent :

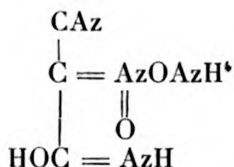


$$\text{II} \qquad \begin{array}{r} HC = AzOhg \\ | \quad\quad\quad \\ C = Az\ Ohg \\ | \quad\quad\quad \\ Cl - C = Azhg. \end{array}$$

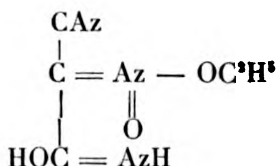
Ce produit, oxydé, devient :



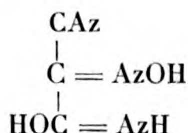
qui, avec l'ammoniaque donne facilement le fulminurate d'ammonium :



Le fulminate d'argent traité par l'iodure d'éthyle donne d'abord :



puis par ébullition avec l'eau de l'aldéhyde et la cyanisonitrosoacétamide :



Celle-ci n'est autre chose que l'acide *désoxyfulminurique* de Seidel.

Ferrofulminate de sodium $(C = Az\,O)^6\,Fe\,Na^4 + 18\,H^2O$. — Ce sel se forme lorsqu'on ajoute à une solution de fulminate de sodium contenant un petit excès d'alcali une solution de sulfate de fer.

La liqueur jaune que l'on obtient ne présente plus les réactions du fer : les alcalis, l'acide sulfhydrique n'y précipitent rien. Si on l'abandonne à l'évaporation spontanée, elle laisse déposer de

longues aiguilles jaunes, assez solubles dans l'eau froide. Leur solution fournit avec le perchlorure de fer une coloration d'un rouge pourpre, très sensible. Elle est décomposée par l'ébullition avec la soude ou le sulfure d'ammonium : il se produit de l'hydrate ou du sulfure de fer.

Le sel cristallisé perd dans le vide une partie de son eau de cristallisation : il devient blanc, puis rouge. C'est alors un mélange très explosif de fulminate de sodium et de fulminate de fer; redissous dans l'eau, il redonne le ferrofulminate.

Les essais tentés pour obtenir le *ferrifulminate* $(C = Az\ O)^{12}$ $Fe^2\ Na^4$ par oxydation du composé précédent sont restés infructueux.

CHRONIQUE ET CORRESPONDANCE

La rédaction des *Actualités chimiques* a reçu de M. P. Genvresse, docteur ès sciences, maître de conférences à la Faculté des sciences de Besançon, le compte rendu d'une visite, faite avec les élèves du laboratoire de chimie de la Faculté, à la fabrique de soie artificielle de M. le comte de Chardonnet à Besançon. — C'est avec le plus grand plaisir que nous donnons à nos lecteurs la description des procédés de M. le comte de Chardonnet qui est, comme chacun le sait, l'inventeur de la soie artificielle.

LA RÉDACTION.

LA FABRICATION DE LA SOIE ARTIFICIELLE

D'APRÈS LES PROCÉDÉS DE M. DE CHARDONNET

PAR

M. P. GENVRESSE
Docteur ès sciences
Maître de conférences à la Faculté des sciences de Besançon.

Le principe de la fabrication de la soie artificielle repose sur la filature du collodion ; mais le fil ainsi obtenu brûlant trop facilement est dénitré pour lui enlever sa combustibilité.

Voici comment le problème a été résolu :

Pour la préparation du coton-poudre on prenait autrefois du coton ; la qualité obtenue était meilleure, mais la soie revenait plus cher : 15 francs au lieu de 12 fr. 50 le kilogramme, main-d'œuvre non comprise ; maintenant, quoique sur la demande des consommateurs on ait envie de revenir au coton, on emploie presque exclusivement la pâte de bois ou pâte à papier chimique. Elle vient de Manheim ou de Norvège; celle de Norvège n'a

point toujours le même degré de blancheur ; en outre, et cela arrive pour toutes les celluloses, on n'est pas sûr que, traitée par le mélange nitrosulfurique, elle ne fuse pas en brisant l'appareil qui la contient.

On se sert de la pâte sèche : dans des pots en grès on met 1 kilogramme de pâte à papier et le mélange nitrosulfurique ; 2 parties d'acide nitrique pour 3 parties d'acide sulfurique ; le mélange achevé, le pot est recouvert d'un verre à faces parallèles et, quand on regarde à travers, on voit au-dessus de la matière en réaction des vapeurs rutilantes.

L'opération dure de deux à trois heures : on suit la marche de la nitration à l'aide du microscope polarisant. La lumière polarisée agissant sur la nitrocellulose, avec un peu d'habitude, à l'aide de cet instrument on saisit le moment où la nitration est terminée.

Nous savons depuis longtemps que l'on donne à la cellulose la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$, n étant inconnu ; on n'a pu en effet jusqu'à présent prendre le poids moléculaire de la cellulose ; dès lors la formule de constitution de la cellulose est inconnue ; cependant, comme nous l'avons déjà dit, nous pouvons admettre qu'elle possède un certain nombre de fois la fonction alcool. A la soierie de M. de Chardonnet on admet qu'on est en présence de cellulose hexanitrée : cela veut dire que si on fait $n = 2$, on aura $[C^6H^7(OAzO^2)^3O^2]^2$, la formule suivante traduisant la réaction :



$$(C^6H^{10}O^5)^2 + 3\,AzO^3H = [C^6H^7(OAzO^2)^3O^2]^2 + 3\,H^2O.$$

Il est bien entendu que n est inconnu et que la formule de la nitrocellulose admise à l'usine de M. de Chardonnet est :



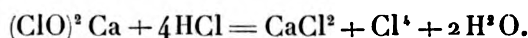
$$[C^6H^7(OAzO^2)^3O^2]^n.$$

Cependant je dois dire que d'après M. Vieille, ingénieur des poudres et salpêtres, on doit prendre $n = 4$.

La nitrocellulose ainsi obtenue est débarrassée, par pression, du mélange nitrosulfurique qui la baigne. Ce mélange nitrosulfurique resservira dans une opération ultérieure ; on dosera l'acide nitrique avec le nitromètre de M. Lunge, l'acide total par les liqueurs titrées, ce qui permettra de calculer la quantité d'acide

sulfurique qui reste dans le mélange ; on ajoutera ensuite les quantités d'acides nitrique et sulfurique nécessaires pour que le mélange soit dans les proportions voulues.

La nitrocellulose débarrassée par pression du liquide qui la baigne est ensuite lavée, réduite en pâte, lavée de nouveau à l'aide d'agitateurs mécaniques, et blanchie par du chlorure de chaux et de l'acide chlorhydrique ; on sait que l'acide chlorhydrique réagissant sur le chlorure de chaux donne du chlore :



$$(ClO)^2Ca + 4HCl = CaCl^2 + Cl^4 + 2H^2O.$$

Un lavage mécanique enlèvera les traces de chlorure de chaux, d'acide chlorhydrique, de chlore et de chlorure de calcium qui pourraient rester.

La bouillie de nitrocellulose obtenue est ensuite débarrassée de son eau et dissoute dans un mélange d'alcool et d'éther. On se servait d'abord de nitrocellulose sèche ; depuis, M. de Chardonnet dans son brevet de 1893 a indiqué l'emploi de la nitrocellulose humide.

Voici quelles sont les proportions du mélange d'alcool et d'éther :

40 parties d'alcool ;

60 parties d'éther ;

Et pour 1 partie de nitrocellulose il faut 4 parties du mélange précédent.

Le tout est placé dans un grand cylindre ; il faut 15 heures pour opérer la dissolution.

Le collodion ainsi obtenu est ensuite filtré à travers du coton en nappes, et cela trois fois ; la nitrocellulose, qui ne s'est pas dissoute, reste sur les filtres ; dans une excursion à l'usine nous avons vu ces filtres et leur fonctionnement. De là le collodion se rend dans des réservoirs d'où il est chassé par pression d'air, (sous une pression de 40 à 50 atmosphères) dans les appareils où il sera filé.

Le collodion traverse des filières en verre d'un diamètre de 9 à 10 centièmes de millimètre. Les brins doivent être, par des combinaisons de vitesse d'entraînement et de pression, toujours d'une grosseur déterminée ; la pratique assigne une finesse à chaque brin variant entre 1 250 000 à 1 500 000 mètres au kilo-

gramme. C'est par l'assemblage de 10, 15, 20 de ces fils qu'on arrive à constituer des fils tissables industriellement.

Les bobines sont alors dévidées et les différents fils qui y étaient contenus sont tordus à la machine.

Les fils ainsi obtenus ont l'apparence soyeuse, tous les caractères extérieurs de la soie naturelle : ils sont jaunes, mais il serait facile de les amener à la couleur que l'on voudrait, malheureusement grâce au groupe AzO^2 qui se trouve dans la molécule, ils sont excessivement inflammables et, partant, ils ne sont pas susceptibles d'être employés tels quels : il faut les dénitrer.

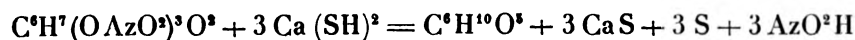
Pour les dénitrer il faut qu'ils ne contiennent pas de traces d'alcool : l'éther s'en va facilement étant donné son point d'ébullition ; pour cela on place les fils dans une étuve à air chaud ; là il faut être prudent, ne pas opérer à la fois sur de grandes quantités, afin que si un accident toujours possible survenait, il ne soit pas trop terrible.

La dénitration se fait à l'aide du sulfhydrate de sulfure de calcium. Pour cela l'usine emploie le résidu de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc d'après M. Lequin, directeur des usines de Saint-Gobain. A l'heure actuelle la soude Leblanc n'est plus fabriquée en France qu'à Chauny et à Saint-Fons. La soierie de Chardonnet achète son sulfhydrate de sulfure à la Cie de Saint-Gobain.

On le lui livre à l'état de dissolution ; nous avons fait une étude détaillée de charrées de soude ; une telle dissolution contient du sulfure de calcium, du sulfhydrate de sulfure, de calcium et des polysulfures.

La substance qui dénitre, c'est le sulfhydrate de sulfure de calcium ; en effet il est démontré expérimentalement, et cela du reste se comprend d'après la théorie, que le sulfure de sodium ne dénitre pas.

Voici la formule qui traduit la réaction ; j'admets pour la facilité de la démonstration $n = 1$ dans la formule de la nitro-cellulose :



$$C^6H^7(OAzO^2)^3O^2 + 3\,Ca(SH)^2 = C^6H^{10}O^5 + 3\,CaS + 3\,S + 3\,AzO^2H$$

D'après l'usine de Chardonnet, la soie artificielle est de la cellulose ; j'ai eu entre les mains les résultats de deux combustions faites par M. Visliky, ancien élève du Polytechnicum de Zurich.

Si l'on retranche de la matière le poids des cendres, les analyses correspondent parfaitement à la formule $C^6H^{10}O^5$. Il n'y a pas d'azote ; le peu qu'on en trouve, 0,2 p. 100 au maximum, doit provenir de la pâte de bois.

On suit la marche de la dénitration au microscope polarisant la soie dénitrée n'agissant pas sur la lumière polarisée.

La matière retirée du bain de sulfhydrate est lavée ; elle a alors l'aspect complètement soyeux ; des ouvriers la lissent, écartent les différents fils qui auraient pu s'accoler : de là elle va à la dévideuse, chaque écheveau aura le même nombre de tours ; lorsqu'un certain nombre de tours est fait, 500 mètres, si je me le rappelle bien, la dévideuse s'arrête d'elle-même.

Telle est, exposée succinctement, la découverte de M. le comte de Chardonnet.

SOMMAIRES

Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris.

N° 23. — 8 *juin* 1897. — Gautier (Armand) et Hélier (H.) : Action de la lumière sur les mélanges de chlore et d'hydrogène. — Wyrouboff et Verneuil (A.) : Sur le poids atomique du cérium. — Louguinine (W.) et Kablukov (Iv.) : Sur la chaleur dégagée dans l'addition du brome à quelques substances non saturées. — Moitessier (J.) : Combinaison de la phénylhydrazine avec les bromures métalliques. — Barbier (Ph.) et Leser (G.) : Sur un menthoglycol. — Hébert (Alex.) et Truffaut (G.) : Etude chimique sur la culture des *Cattleya*. — Balland : Essai des ustensiles en aluminium. — N° 24. — 14 *juin* 1897. — Petrovitch (Michel) : Sur la dynamique des réactions chimiques homogènes avec dégagement ou absorption de chaleur. — Besson (A.) : Contribution à l'histoire des iodures de phosphore. — Villiers (A.) : Sur un procédé d'oxydation et de chloruration. — Étard (A.) : Dédoublement de la bande fondamentale des chlorophylles. — Bertrand (Gab.) : Sur l'action oxydante des sels manganeux et sur la constitution chimique des oxydases. — Sabatier (Paul) et Senderens (J.-B.) : Action du nickel sur l'éthylène. Synthèse de l'éthane. — Blanc (G.) : Sur l'acide isolauronolique. — Chavastelon (R.) : Action de l'acétylène sur l'azotate d'argent. — Aignan (A.) : Détermination de l'huile de résine dans l'essence de térébenthine. — N° 25. — 21 *juin* 1897. — Boisbaudran (Lecoq de) : Examen de quelques spectres. — Pollak (Ch.) : Sur un nouveau condensateur. — Pouget : Sur les sulfoantimonites de potassium. — Garnier (Jules) : Sur la fluidité du nickel fondu. — Metzner (R.) : Combinaisons des iodure et bromure telluriques avec les hydracides correspondants. — Hollard (A.) : Analyse des bronzes et des laitons par voie électrolytique. — Delépine : Aldéhyde formique action de la potasse. — Villiers (A.) : Destruction des matières organiques en toxicologie. — Cazeneuve (P.-P.) et Haddon : Sur l'acide cafétannique. — Griffiths (A.-B.) : Le coléoptérine, un pigment rouge dans les élytres de quelques Coléoptères. — Lagatu (H.) : Sur la casse des vins ; interprétation nouvelle basée sur le rôle du fer. — N° 26. — 28 *juin* 1897. — Pouget : Sur les sulfoantimonites d'argent. — Livache (Ach.) : Du rôle du manganèse dans certaines oxydations. — Mourelo (José-Rodriguez) : La couleur de la phosphorescence du sulfure de strontium. — Pionchon : Observations sur les volumes moléculaires à 0° de divers hydrates de carbone cristallisés. — Delépine : Trioxyméthylène et paraformaldéhyde. — Moitessier (J.) : Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine avec les iodures métalliques. — Tombeck (D.) : Sur les combinaisons des sels métalliques avec les bases organiques homologues de l'aniline et leurs isomères. — Arth (G.) : Sur l'action de l'acétylène sur l'azotate d'argent. — N° 1. — 5 *juillet* 1897. — Metzner (R.) : Action des chlorure et fluorure telluriques sur les hydracides correspondants. — Guichard (M.) : Réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène. — Péchard (E.) : Sur les manganimolybdates. — Moureu (Ch.) : Sur la vératrylène-diamine. — Guerbet : Sur l'acide paraxylylacétique ou diaméthyl-1.4 phénéthyloïque-2 :



$$(CH^3)^2C^6H^3CH^2CO^2H$$

— Coninck (Oechsner de) : Action du tannin et de l'acide gallique sur les bases quinoléiques. — Effront (Jean) : Sur un nouvel hydrate de carbone, la *caroubine*. — Schlœsing fils (Th.) : Sur les fermentations en milieux composés de particules solides. — N° 2. — 12 *juillet* 1897. — Carnot (Ad.) et Goutal : Sur l'emploi des sels cuivriques pour préparer le dosage de divers éléments dans les fontes et les aciers. — Sabatier (Paul) : Sur divers sels basiques du cuivre et sur l'hydrate cuivrique brun. — Guichard : Sur la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène et sur la préparation du molybdène pur. — Muttelet (Fernand) : Action du chlorure de benzoyle sur les orthodiamines monosubstituées. — Forcrand (de) et Sully (Thomas) : Sur la formation des hydrates mixtes de l'acétylène et de quelques autres gaz. — Bouchardat (G.) et Lafont (J.) : Action de l'acide sulfurique sur le térébenthène gauche. — Jacquemin (Georges) : Développement de principes aromatiques par fermentation alcoolique en présence de certaines feuilles. — Effront (J.) : Sur une nouvelle enzime hydrolytique, la *caroubinase*. — Landolph (Fr.) : Analyse optique des urines, sucre diabétique thermo-optique positif et négatif. — Balland : Composition des haricots, des lentilles et des pois.

Le Génie civil.

15 *mai* 1897. — Linde (C.) : Machine pour l'obtention des basses températures pour la liquéfaction des gaz et la séparation mécanique des mélanges gazeux. — Demange (E.) : Les diamants dans l'acier. — 22 *mai*. — Linde (C.) : Id. (*suite*). — Trieurs électro-magnétiques Wetherill et leur emploi aux mines de New-Jersey.

Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig), vol. XXII.

1re partie. — Bodenstein : Décomposition et formation de l'acide iodhydrique. — Id. : La décomposition de l'acide iodhydrique par la lumière. — Jorissen (W.-P.) : L'activité de l'oxygène dans l'oxydation lente de la triéthylphosphine et de la benzaldéhyde. — Id. : Formation de superoxyde de benzoyle et de propionyle par l'oxygène. — Stortenbeker (W.) : Sur la solubilité des mélanges de cristaux hydratés. — Fuchs (P.) : Sur le moyen de surélever le point d'ébullition pour la détermination des poids moléculaires. — Ley (H.) : Contribution à la constitution des solutions salines. — Luther (R.) : Force électromotrice et équilibre de distribution ; réponse. — Schreinemakers (F.-A.-H.) : Equilibre dans un système de trois composantes. — Ihle (R.) : Sur la prétendue autoxydation. — Ambronn (H.) et Le Blanc : Quelques études sur la connaissance des mélanges de cristaux isomorphes. — Boltvood (B.-B.) : Détermination de la conductibilité moléculaire du chlorure de rubidium et de cæsium. — Ciamician (G.) et Garelli (F.) : Sur les solutions concentrées et remarques. — 15 *avril*. — Ostwald (W.) : Etudes sur la formation et la transformation des corps solides. — Angström : Sur la mesure de la résistance électrolytique avec les courants. — Kanitz (A.) : Sur la saturation interne des solutions de sels et de leurs mélanges. — De Hemptinne (A.) : Recherches sur l'action chimique des oscillations électriques. — Brühl (J.-W.) : Spectrochimie de l'azote. — Petersen (E.) : Sur le nombre des ions dans quelques combinaisons cobaltoammoniées. — Trey (H.) : Essai sur la birotation du glucose. — Noyes (A.) et Hapgood (C.-W.) : Le diphényliodonium et le nitrate de thallium sont-ils isomorphes ?

Le Gérant : C. NAUD.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

TOME II. Nº 8. AOUT 1897.

LES

ACTUALITÉS CHIMIQUES

REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES DIAZOIQUES

PAR

P. FREUNDLER

DOCTEUR ÈS SCIENCES

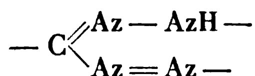
L'*étude des diazoïques* rentre aujourd'hui presque exclusivement dans le domaine des matières colorantes, c'est-à-dire de la chimie industrielle, et elle a été à peu près délaissée dans les laboratoires où l'on ne s'occupe que de chimie pure.

Les propriétés générales et les modes de préparation de ces corps ont été déterminés une fois pour toutes. C'est ce qui explique pourquoi la majorité des savants, avides de trouver du nouveau, ont abandonné l'étude de ces diazoïques qui semblait ne plus devoir produire de résultats rémunérateurs au point de vue de la chimie théorique.

Parmi les travaux importants qui ont eu pour objet les diazoïques, on ne trouve guère, en dehors des applications aux matières colorantes, que les synthèses de Griess et de Sandmeyer qui sont bien connues.

Depuis deux ou trois ans toutefois, l'étude des diazoïques a pris un nouvel essor. D'une part, on a découvert que ces corps, si peu stables par eux-mêmes, peuvent réagir sur les composés cétoniques et aldéhydiques, en donnant naissance à des subs-

tances beaucoup plus complexes, qui toutes renferment un noyau à 4 atomes d'azote et à 1 atome de carbone.



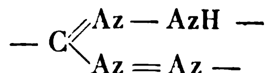
noyau auquel les auteurs ont donné le nom de formazyle.

D'autre part, une discussion très orageuse s'est élevée entre deux chimistes allemands, MM. Bamberger et Hantzsch, à propos de la constitution qu'on doit attribuer aux diazoïques. Cette discussion a eu pour premier résultat d'expliquer certaines propriétés étranges de ces diazoïques ; mais elle a fait voir très clairement aussi que les réactions chimiques et les lois physiques sont encore actuellemeut bien peu compatibles les unes avec les autres. Les diazoïques existent sous au moins deux formes isomériques. En se servant des constantes de dissociation de ces corps M. Hantzsch arrive à démontrer d'une façon irréfutable que cette isomérie est d'origine stéréochimique, tandis que M. Bamberger se base sur des propriétés purement chimiques, et établit d'une façon non moins irréfutable que l'isomérie des diazoïques est d'ordre chimique.

J'aurais désiré pouvoir exposer les arguments présentés quelquefois un peu tumultueusement par ces deux adversaires ; mais pour pouvoir le faire d'une façon claire et intéressante, j'aurais eu besoin d'un espace bien plus considérable que celui qui m'est réservé. C'est pourquoi je me bornerai aujourd'hui à étudier l'action des diazoïques sur les aléhydes et les cétones. ainsi que les dérivés formazyliques qui résultent de cette action.

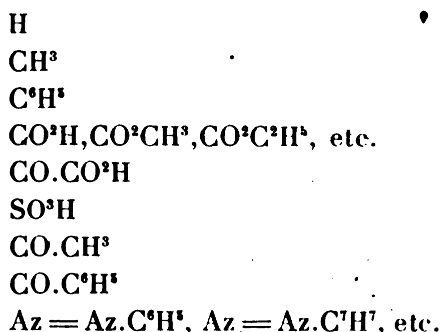
Dérivés formazyliques.

Généralités. — Les dérivés formazyliques renferment, comme je l'ai dit plus haut, le noyau



Les groupements rattachés aux atomes d'azote sont en général des radicaux aromatiques substitués ou non substitués, tandis

que la valence libre du carbone sera saturée par l'un des groupements suivants :



H

CH^3

C^6H^5

$CO^2H, CO^2CH^3, CO^2C^2H^5$, etc.

$CO.CO^2H$

SO^3H

$CO.CH^3$

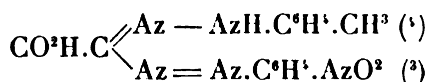
$CO.C^6H^5$

$Az = Az.C^6H^5$, $Az = Az.C^7H^7$, etc.

La *nomenclature* de ces composés est fort simple : on fera précéder le nom du noyau, *formazyle*, des noms des groupements rattachés aux atomes d'azote en ajoutant les lettres *h* (de hydrogène) et *a* (de azoïque) pour préciser la place de la substitution.

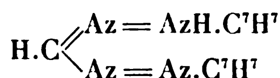
Quant au reste, on suivra les règles de la nomenclature habituelle

Ainsi, le composé :



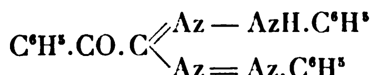
$$CO^2H.C \begin{cases} Az - AzH.C^6H^4.CH^3 \ (^4) \\ Az = Az.C^6H^4.AzO^2 \ (^3) \end{cases}$$

s'appellera *acide-a-p-tolyl-h-m-nitrophényl-formazyl-formique ;* les composés



$$H.C \begin{cases} Az = AzH.C^7H^7 \\ Az = Az.C^7H^7 \end{cases}$$

et

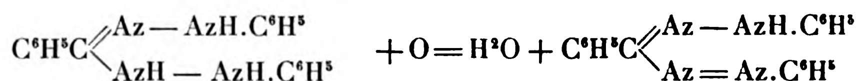


$$C^6H^5.CO.C \begin{cases} Az - AzH.C^6H^5 \\ Az = Az.C^6H^5 \end{cases}$$

porteront respectivement les noms de *hydrure de ditolylformazyle* et de *diphénylformazylphénylcétone*.

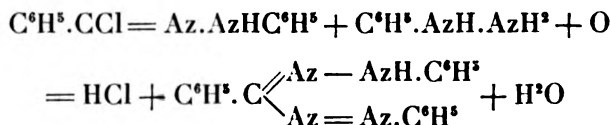
Préparation des dérivés formazyliques. — 1° Le procédé général de préparation des dérivés formazyliques consiste à faire réagir les chlorures des diazoïques sur certains composés cétoniques ou aldéhydiques. Je reviendrai tout à l'heure sur ce procédé.

2° Une deuxième méthode (la plus ancienne) consiste à *oxyder les azidines* correspondantes. Les azidines sont des corps qui diffèrent des dérivés formazyliques en ce qu'elles renferment deux atomes d'hydrogène en plus ; ces deux atomes s'éliminent avec la plns grande facilité, au contact de l'air par exemple :



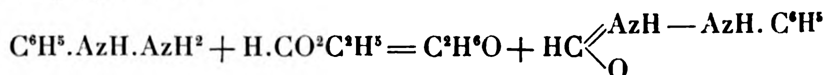
Ce procédé est dû à M. Pinner.

3° Certains dérivés formazyliques peuvent être obtenus *en faisant agir la phénylhydrazine sur une phénylhydrazone.* C'est ainsi que M. Pechmann a préparé le diphénylformazylbenzène à partir de la *chlorométhylbenzène-phénylhydrazone.*

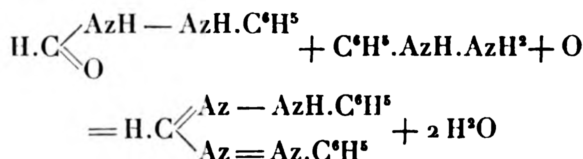


La condensation est donc suivie d'une oxydation.

4° Au lieu d'une phénylhydrazone, on peut *faire réagir une hydrazide sur la phénylhydrazine* : l'*hydrure* de diphénylformazyle peut être préparé en chauffant un mélange de formiate d'éthyle et de phénylhydrazine. Il se forme d'abord de la formylphénylhydrazine.

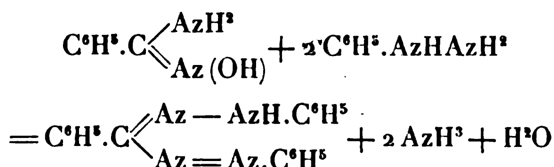


puis celle-ci réagit sur une nouvelle quantité de phénylhydrazine, en donnant naissance à une azidine, laquelle se transforme par oxydation en hydrure de formazyle.



5° Enfin, M. Bamberger a indiqué un dernier procédé qui consiste à *faire réagir la phénylhydrazine sur les amidoximes :* c'est

de cette façon qu'il a obtenu du *diphénylformazylbenzène* en partant de la benzénylamidoxime.



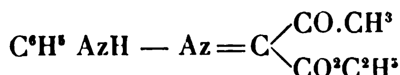
La réaction est en réalité bien plus complexe, car on obtient en même temps de la benzoylphénylhydrazine.

Action des diazoïques sur les composés cétoniques et aldéhydiques. — J'ai passé rapidement sur ces divers procédés de préparation des dérivés formazyliques, afin de m'arrêter un peu plus longtemps sur le point qui nous intéresse plus spécialement aujourd'hui, sur l'action des diazoïques sur les composés cétoniques et aldéhydiques en solution alcaline.

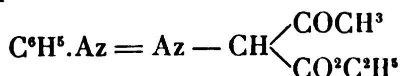
Cette action a été étudiée d'une façon très minutieuse par MM. von Pechmann et Bamberger et par leurs élèves ; elle peut être résumée en deux ou trois règles que j'expose en commençant :

1° *Tous les composés cétoniques et aldéhydiques réagissent sur les diazoïques en solution neutre acide ou alcaline et s'y combinent molécule à molécule en donnant naissance à des pseudohydrazones, le radical hydrazinique se fixant sur le carbone voisin du groupement CO ou CHO.*

Exemple : le chlorure de diazobenzène réagit sur une solution acétique d'éther acétylacétique pour donner le composé suivant :



Pendant assez longtemps on a attribué à ce composé la formule d'un dérivé azoïque



2° *Tous les composés cétoniques et aldéhydiques qui renferment le groupement — CO-CH^2 — sont tous susceptibles de réagir sur de nou-*

velles quantités de diazoïque, en solution neutre ou alcaline, en donnant naissance à des dérivés formazyliques.

Reprenant l'exemple précédent, nous pourrons écrire l'équation :

$$C^6H^5.Az^2OH + CH^3.CO.\underset{\underset{\displaystyle Az - AzH.C^6H^5}{\|}}{C}.CO^2.C^2H^5$$

$$= CH^3.CO.C\begin{matrix} \diagup Az - AzH.C^6H^5 \\ \diagdown Az = Az.C^6H^5 \end{matrix} + C^2H^5OH + CO^2$$

Cette règle a été vérifiée sur un grand nombre d'exemples. Ainsi, tandis qu'on obtient facilement des dérivés formazyliques à partir de l'*aldéhyde acétique*, et de ses homologues linéaires, de l'*acétone*, de l'*acide pyruvique*, etc., on n'en n'obtient pas avec la *formadéhyde*, pas plus qu'avec la *benzophénone* ou avec l'*aldéhyde isobutyrique*

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} CH.CHO$$

Il est évident que les dérivés formazyliques pourront être préparés aussi en faisant agir le diazoïque sur les hydrazones ou sur les pseudo-hydrazones des composés qui répondent à la condition énoncée précédemment.

Cette condition est nécessaire, mais non suffisante, car si la réaction s'effectue toujours, après un temps plus ou moins long lorsqu'on opère en présence d'un alcali libre et d'un excès de diazoïque, il n'en est pas absolument de même, si l'on emploie les quantités calculées de réactif et si la solution est neutre ou renferme un carbonate alcalin. Je reviendrai sur ce point dans un instant.

Examinons d'abord le *mécanisme* de la réaction.

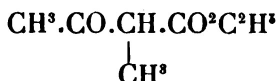
La première phase est fort simple à comprendre :

Il y a substitution du résidu $= Az - AzHC^6H^5$ aux 2 atomes d'hydrogène voisins du groupe CO.

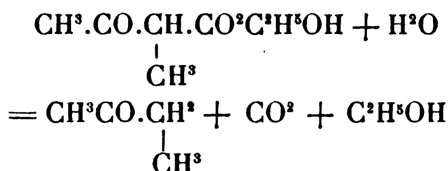
La deuxième phase rappelle d'une façon assez sensible les synthèses que l'on effectue au moyen de l'*éther acétylacétique*.

Lorsqu'on traite l'éther acétylacétique monosodé par l'iodure

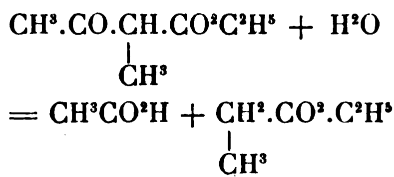
de méthyle, par exemple, on obtient de l'éther méthylacétylacétique.



Si l'on saponifie ce composé par un acide, on le dédouble en alcool, anhydride carbonique et méthyléthylcétone,



Les alcalis le décomposeront au contraire en acide acétique et en acide propionique :

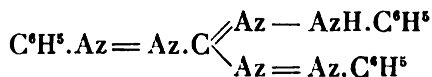


La valeur libre du carbone médian est saturée par l'atome d'hydrogène resté libre.

Dans le cas des dérivés formazyliques, la réaction est absolument parallèle, sauf que l'atome d'hydrogène est remplacé par un résidu azoïque ; et suivant que la réaction s'effectuera en solution neutre ou en solution fortement alcaline, la saponification aura pour résultat de faire sauter le radical acétyle ou le radical carboxéthyle, pour remplacer l'un ou l'autre par le groupement



Je dois dire que l'analogie avec les éthers acétylacétiques s'arrête là, car si l'on ajoute de nouvelles portions de diazoïque, en présence d'alcali libre, les deux radicaux CH^3CO et $CO^2C^2H^5$ finissent par être éliminés l'un et l'autre, et l'on obtient du diphénylformazylazobenzène, produit final de toutes ces réactions :



Si cette manière d'envisager le phénomène est exacte, on devra obtenir un même dérivé formazylique à partir de l'acide malonique et de l'acide acétylacétique, avec cette seule différence qu'il s'éliminera, dans le premier cas, une molécule d'acide carbonique et, dans le second, une molécule d'acide acétique. L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions.

J'ai dit tout-à-l'heure qu'il n'était pas suffisant qu'un composé renfermât le groupement — CH^2 — CO — pour donner naissance à un dérivé formazylique.

MM. von Pechmann et Jennisch ont constaté en effet que la saponification des divers groupements (si je puis employer ce mot) ne s'effectuait pas avec une égale facilité, et dépendait de la réaction alcaline ou neutre de la liqueur.

En solution acétique, il ne se forme jamais de dérivé formazylique, quel que soit l'excès de diazoïque employé. En présence d'un carbonate alcalin, les radicaux CO^2H, CH^3CO, CH^3CH^2CO, et même H sont remplacés facilement par le radical diazoïque, tandis que le benzoyle et le carboxéthyle ne sont éliminés qu'en présence d'un grand excès d'alcali, et encore la réaction ne se fait-elle pas immédiatement.

Propriétés générales et constitution des dérivés formazyliques. — Les dérivés formazyliques sont des corps très bien cristallisés, doués d'une coloration intense qui varie du rouge orangé au rouge violacé. Ils sont insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent facilement dans les dissolvants organiques, dans les acides minéraux concentrés et dans les alcalis en formant des *composés salins* qui sont dissociés par l'eau.

On voit en effet que le noyau formazylique — $C\begin{cases} Az — AzH — \\ Az = Az — \end{cases}$

renferme un groupement AzH, dont l'atome d'hydrogène peut être remplacé par un métal et possède d'autre part, vis-à-vis des acides forts, des propriétés basiques.

La formation de ces composés salins est accompagnée de changements de coloration très remarquables. Ainsi, la plupart des dérivés formazyliques se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violette qui disparaît par addition d'eau. Au contraire, une solution alcoolique des mêmes subs-

tances vire de l'orangé au pourpre lorsqu'on l'additionne d'un alcali.

L'atome d'hydrogène du groupement Az H peut être aussi remplacé par le radical acétyle.

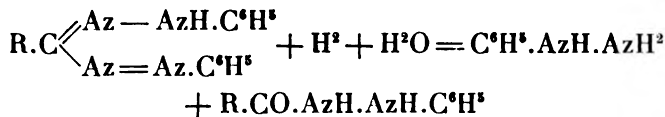
Les *acides minéraux* transforment les dérivés formazyliques en *triazines* en leur enlevant une molécule d'aniline ou de toluidine.

Ainsi, en dissolvant du diphénylformazylbenzène dans de l'acide sulfurique concentré, et en précipitant ensuite par l'eau, on obtient de la *phènephényltriazine* et de l'*aniline*.

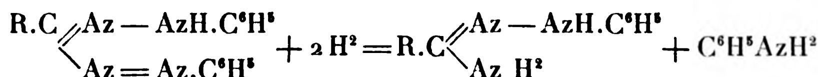


Les *réducteurs* peuvent agir de deux façons sur les dérivés formazyliques :

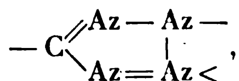
1° *En solution acide* (c'est-à-dire avec le zinc et l'acide acétique ou l'acide sulfurique), il y a simultanément *hydratation* et *hydrogénation ;* et le produit de la réaction est constitué par un mélange de phénylhydrazine et d'une hydrazide ; c'est ce qu'on peut représenter par l'équation suivante :



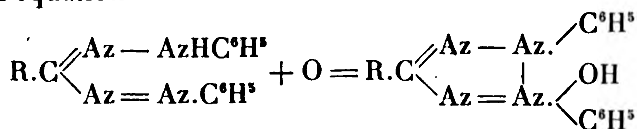
2° Les *réducteurs alcalins*, tels que le sulfure d'ammonium en solution alcoolique, dédoublent les dérivés formazyliques en une *hydrazidine* et en *aniline*.



Les *oxydants*, enfin, transforment les dérivés formazyliques en dérivés du *tétrazolium*



suivant l'équation



Les dérivés du trétrazolium constituent des bases fortes dont les sels sont bien cristallisés.

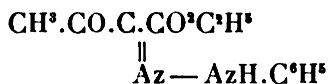
Cette dernière réaction a une certaine importance, car elle a permis de démontrer indirectement la constitution des dérivés formazyliques.

On a réussi, en effet, à transformer certains dérivés phénoxylés du tétrazolium en tétrazol, $CH \langle \begin{matrix} Az - AzH \\ | \\ Az = Az \end{matrix}$; cela par une oxydation énergique au moyen de l'acide azotique et du permanganate de potasse tout à la fois. Chose singulière, il est impossible d'effectuer la même transformation en partant des dérivés du diphényltétrazolium, et il semble que la présence de groupements phénoliques ait une influence très grande sur la stabilité de ces composés.

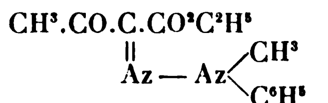
L'oxydation des dérivés formazyliques, leur mode de réduction, et surtout leur synthèse à partir des hydrazones ou des pseudohydrazones, paraîtraient largement suffisants pour confirmer la constitution qui leur a été assignée par MM. von Pechmann et Bamberger.

Quoique cette constitution réponde parfaitement aux propriétés des corps, il faut reconnaître qu'elle n'explique pas un fait singulier qui a été signalé par M. von Pechmann. Ce fait est le suivant :

Lorsqu'on prépare un dérivé formazylique en faisant agir un diazoïque sur une pseudo-hydrazone telle que l'hydrazone acétylacétique



l'atome d'hydrogène ne prend aucune part à la réaction ; on devrait donc pouvoir transformer par le même procédé en dérivé formazylique l'hydrazone substituée suivante :

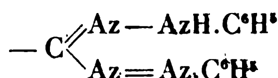


Or jusqu'ici cette réaction n'a pu être effectuée. Cela tient-il à une influence spécifique ou à une interprétation défectueuse du mode de synthèse des dérivés formazyliques ? C'est là un point

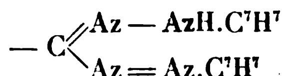
qui n'a pas encore pu être éclairci et nous conserverons quand même la formule qui a été adoptée jusqu'ici, jusqu'à ce qu'elle puisse être remplacée par une meilleure.

Description des dérivés formazyliques. — Je n'ai pas l'intention de décrire un par un les nombreux dérivés formazyliques qui ont été préparés. Je me contenterai de mentionner les principaux d'entre eux, en indiquant brièvement leur procédé de préparation.

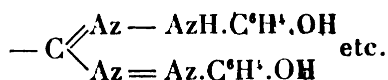
Les dérivés formazyliques peuvent être répartis en plusieurs classes, suivant la nature des groupements qui sont rattachés aux atomes d'azote. Ainsi on distinguera les dérivés du *diphénylformazyle*



Ceux du *ditolylformazyle*



Ceux du *diphénoxyformazyle*

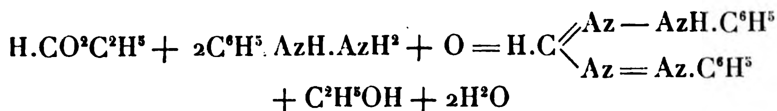


Il existe aussi des dérivés formazyliques mixtes, dans lesquels les groupements sont différents. Ces corps sur lesquels je reviendrai tout à l'heure présentent un phénomène de tautométrie extrêmement remarquable.

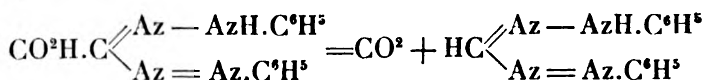
Dérivés du phénylformazyle.

Je mentionnerai dans cette catégorie :

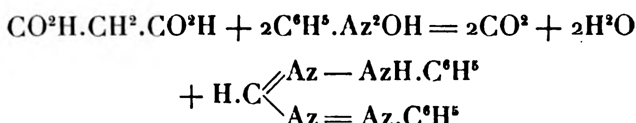
L'*hydrure* obtenu soit en faisant agir le formiate ou l'orthoformiate d'éthyle sur la phénylhydrazine



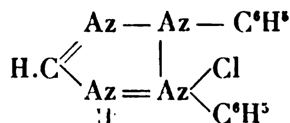
soit en chauffant l'acide diphénylformazylformique avec de la potasse



soit encore en faisant réagir l'acétate de diazobenzène sur l'acide malonique en présence d'acétate de sodium.



L'*oxydation* de cet hydrure, au moyen du nitrite d'amyle et de l'acide chlorhydrique, donne naissance au *diphényltétrazolium*.



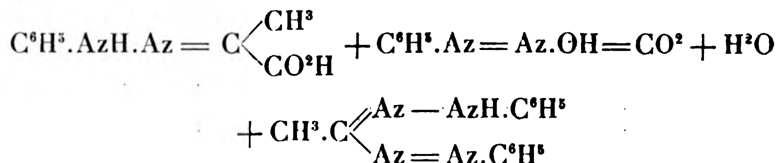
En décomposant ce sel par de l'oxyde d'argent, on met en liberté la base quaternaire correspondante qu'il a d'ailleurs été impossible d'isoler de ses solutions.

La *réduction* de l'hydrure par le zinc et l'acide acétique fournit, comme il a été dit plus haut, un mélange de phénylhydrazine et de formylphénylhydrazine.

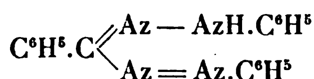
Enfin, une réaction caractéristique de l'hydrure est celle qui consiste à le transformer en *diphénylformazylazobenzène* en le traitant par le chlorure de diazobenzène en solution alcaline.

Toutes ces réactions de l'hydrure de diphénylformazyle se retrouvent parallèlement chez les autres dérivés formazyliques.

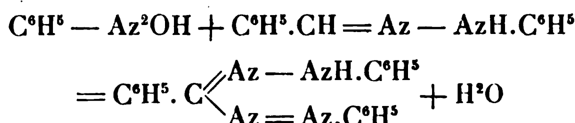
Le *méthyldiphénylformazyle* a été obtenu en faisant réagir le chlorure de diazobenzène sur l'hydrazone vraie de l'acide pyruvique.



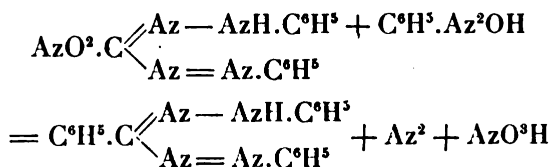
Le *phényldiphénylformazyle*



résulte de l'action du chlorure de diazobenzène sur une solution alcaline de benzylidène hydrazone ou sur l'hydrazone phénylglyoxylique, ou encore sur une solution alcoolique de benzénylamidoxime.

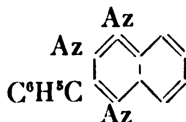


Enfin, le même composé a été préparé en faisant réagir le chlorure de diazobenzène sur le nitroformazyle.

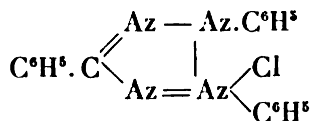


et en traitant l'hydrazone du chlorure de benzoyle par la phénylhydrazine (voyez plus haut).

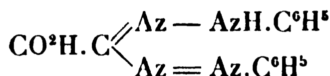
L'action des acides sur ce phényldiphénylformazyle et celle du nitrite d'amyle donnent naissance comme dans le cas de l'hydrure respectivement à la phènephényltriazine.



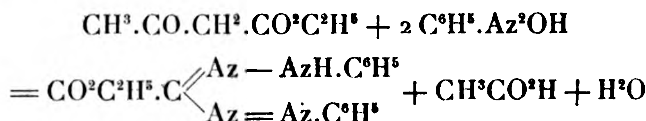
et aux *sels de triphényltétrazolium*



L'*acide diphénylformazylformique*



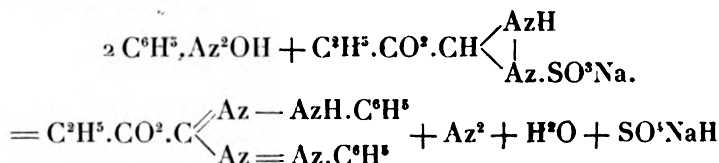
et ses éthers ont été obtenus également par plusieurs procédés, dont les principaux consistent à faire réagir le chlorure de diazobenzène sur l'acide malonique, sur ses éthers, sur l'hydrazone du mésoxalate acide de méthyle et d'éthyle, ou encore sur l'éther acétylacétique et sur l'éther oxalacétique :



$$CH^3.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + 2\,C^6H^5.Az^2OH$$

$$= CO^2C^2H^5.C\begin{cases} Az - AzH.C^6H^5 \\ Az = Az.C^6H^5 \end{cases} + CH^3CO^2H + H^2O$$

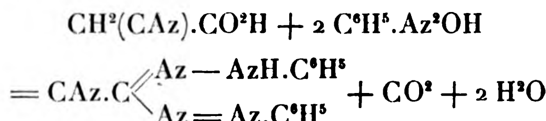
Une synthèse très intéressante de l'éther diphénylformazylformique consiste à faire agir le chlorure de diazobenzène sur une solution alcaline refroidie de la combinaison bisulfitique du diazoacétate d'éthyle.



$$2\,C^6H^5.Az^2OH + C^2H^5.CO^2.CH\begin{cases} AzH \\ | \\ Az.SO^3Na. \end{cases}$$

$$= C^2H^5.CO^2.C\begin{cases} Az - AzH.C^6H^5 \\ Az = Az.C^6H^5 \end{cases} + Az^2 + H^2O + SO^4NaH$$

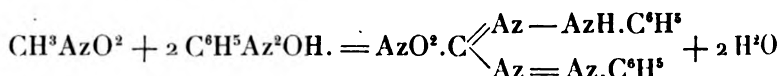
On connaît également le *nitrite de l'acide diphénylformazylformique* ; ce nitrite a été obtenu par M. von Rothenburg en traitant l'éther cyanacétique par le chlorure de diazobenzène.



$$CH^2(CAz).CO^2H + 2\,C^6H^5.Az^2OH$$

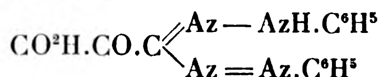
$$= CAz.C\begin{cases} Az - AzH.C^6H^5 \\ Az = Az.C^6H^5 \end{cases} + CO^2 + 2\,H^2O$$

Le *nitroformazyle* a été préparé en traitant le nitrométhane par le chlorure de diazobenzène en présence d'acétate de sodium.



$$CH^3AzO^2 + 2\,C^6H^5Az^2OH. = AzO^2.C\begin{cases} Az - AzH.C^6H^5 \\ Az = Az.C^6H^5 \end{cases} + 2\,H^2O$$

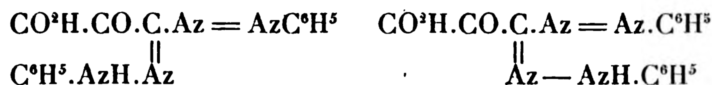
L'*acide formazylglyoxylique*



$$CO^2H.CO.C\begin{cases} Az - AzH.C^6H^5 \\ Az = Az.C^6H^5 \end{cases}$$

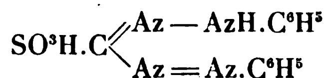
résulte de l'action du chlorure de diazobenzène sur l'acide pyruvique et sur le pyruvate d'éthyle.

Cet acide paraît exister sous deux formes stéréoisomériques,

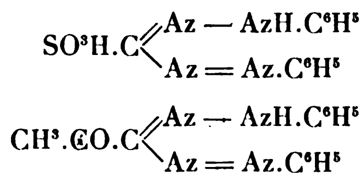


qui se transforment facilement l'une dans l'autre sous l'influence du chlorure de zinc ou de l'acide sulfurique concentré.

L'*acide diphénylformazylsulfonique*

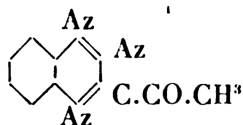


s'obtient en traitant le diazobenzènephénylhydrazométhanedisulfonate de potassium par une solution alcoolique de gaz chlorhydrique :

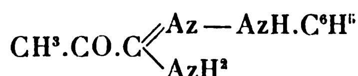


La *diphénylformazylméthylcétone* constitue le produit principal de l'action du chlorure de diazobenzène sur l'acétone, sur l'acétylacétone ou sur l'hydrazone de l'aldéhyde pyruvique, ou enfin sur l'éther acétylacétique lorsque celui-ci a été saponifié au préalable au moyen de la potasse froide. Sans cela on obtiendrait de l'éther formazylformique.

Les acides minéraux transforment ce composé en une β phènetriazineméthylcétone.

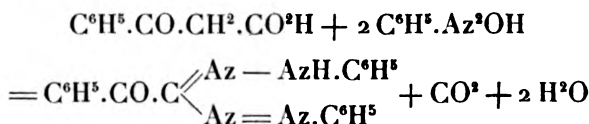


et les agents réducteurs en acétylphénylhydrazidine



La *formazylphénylcétone*, résultat de l'action du chlorure de

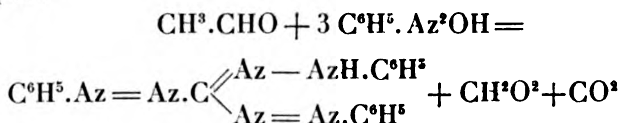
diazobenzène sur la benzoylacétone, ou sur l'acide benzoylacétique en présence d'un alcali.



$$C^6H^5.CO.CH^2.CO^2H + 2\,C^6H^5.Az^2OH$$
$$= C^6H^5.CO.C\begin{cases} Az - AzH.C^6H^5 \\ Az = Az.C^6H^5 \end{cases} + CO^2 + 2\,H^2O$$

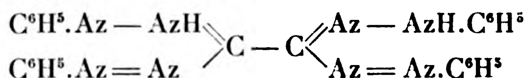
Enfin, le formazylazobenzène constitue le produit final de l'action du chlorure de diazobenzène sur tous les dérivés formazyliques qui viennent d'être décrits, et sur les composés cétoniques ou aldéhydiques qui leur ont servi de point de départ.

En pratique on se servira de l'acide malonique ou de l'aldéhyde acétique :



$$CH^3.CHO + 3\,C^6H^5.Az^2OH =$$
$$C^6H^5.Az = Az.C\begin{cases} Az - AzH.C^6H^5 \\ Az = Az.C^6H^5 \end{cases} + CH^2O^2 + CO^2$$

Un dernier dérivé du diphénylformazyle mérite encore d'être mentionné, c'est le *diformazyle*

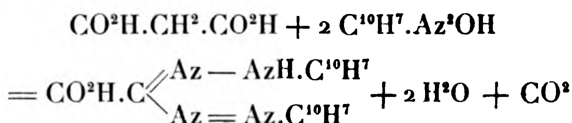


$$\begin{matrix} C^6H^5.Az - AzH \\ C^6H^5.Az = Az \end{matrix} \Big> C - C \Big< \begin{matrix} Az - AzH.C^6H^5 \\ Az = Az.C^6H^5 \end{matrix}$$

qui a été préparé récemment par M. Bamberger, en faisant réagir le chlorure de diazobenzène sur l'acide lévulique, sur l'acide hydrochélidonique ou sur la tartrazine.

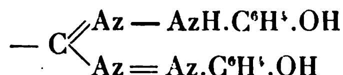
Ce diformazyle diffère des autres dérivés formazyliques par ses propriétés fortement basiques. Il forme, en effet, des sels très stables et bien cristallisés.

J'ai peu de chose à dire des dérivés du *ditolylformazyle*, du *dinaphtylformazyle* et du *dinitrophénylformazyle*, qui se préparent comme les dérivés correspondants du diphénylformazyle, à cela près qu'on remplace le chlorure de diazobenzène par ceux de diazotoluène, de diazonaphtalène, etc...

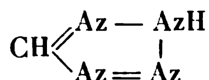


$$CO^2H.CH^2.CO^2H + 2\,C^{10}H^7.Az^2OH$$
$$= CO^2H.C\begin{cases} Az - AzH.C^{10}H^7 \\ Az = Az.C^{10}H^7 \end{cases} + 2\,H^2O + CO^2$$

Les dérivés du *diphénoxyformazyle*

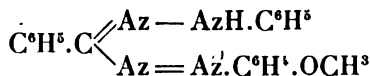


sont plus intéressants, en ce sens qu'on a pu, comme je l'ai dit plus haut, les transformer par une oxydation énergique en dérivés du tétrazol de Bladin

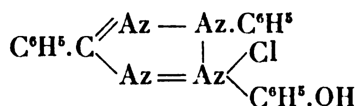


Ces dérivés ne s'obtiennent pas directement; on les prépare en faisant agir le chlorure de diazoanisol ou de diazophénétol sur la benzilidènehydrazone et en déméthylant ensuite le produit ainsi obtenu.

M. Wedekind a préparé ainsi le *phénylphénoxyformazylbenzène*



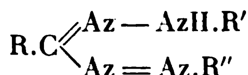
qui fournit par déméthylation et par oxydation du *chlorure de monoxytriphényltétrazolium*



Une oxydation plus énergique transforme ce dernier en diphényltétrazol $C^6H^5C \left\langle \begin{matrix} Az-AzC^6H^5 \\ \vert \\ Az=Az \end{matrix} \right.$, le groupement C^6H^4, OH étant seul attaqué.

L'*éther diphénétylformazylformique* a été obtenu en laissant couler peu à peu une solution de chlorure de diazophénétol dans une solution alcaline d'éther acétylacétique. En déséthylant ce composé, puis en l'oxydant énergiquement, on retombe sur le tétrazol de Bladin.

La *dernière classe des dérivés formazyliques* dont j'ai à parler ici, est celle des dérivés mixtes du type suivant :



R′ et R″ étant des radicaux aromatiques différents et R un radical quelconque.

Ces dérivés s'obtiendront par exemple en faisant réagir sur un composé cétonique ou aldéhydique, successivement le chlorure de diazobenzène et celui du diazotolnène.

$$CH^2\begin{cases}CO^2H\\CO^2C^2H^5\end{cases} + C^6H^5.Az^2OH = \underset{\displaystyle Az - AzH.C^6H^5}{CO^2.H.\overset{}{C}.CO^2C^2H^5} + H^2O$$

$$CO^2C^2H^5.C\begin{cases}CO^2H\\Az - AzH - C^6H^5\end{cases} + C^7H^7.Az^2OH$$

$$= C^2H^5.CO^2.C\begin{cases}Az = Az.C^7H^7\\Az - AzH.C^7H^7\end{cases} + H^2O + CO^2$$

Ces dérivés mixtes présentent un phénomène de tautomérie extrêmement remarquable ; en effet, les composés qui répondent aux deux formules suivantes sont identiques :

$$R.C\begin{cases}Az - AzH.C^6H^5\\Az = Az.C^7H^7\end{cases} \qquad R.C\begin{cases}Az - AzH.C^7H^7\\Az = Az.C^6H^5\end{cases}$$

c'est-à-dire que si l'on fait agir le chlorure de diazobenzène sur la tolylhydrazone phénylglyoxylique

$$C^6H^5.C\begin{cases}CO^2H\\Az.AzH.C^6H^5\end{cases} + C^7H^7.Az^2OH$$

$$= C^6H^5C\begin{cases}Az - Az.C^7H^7\\Az - AzH.C^6H^5\end{cases} + CO^2 + H^2O$$

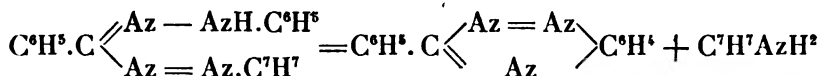
ou si l'on fait agir le chlorure de diazotoluène sur la phénylhydrazone phénylglyoxylique

$$C^6H^5.Az^2OH + C^6H^5.C\begin{cases}CO^2H\\Az - AzH.C^7H^7\end{cases}$$

$$= C^6H^5.C\begin{cases}Az = Az.C^6H^5\\Az - AzH.C^7H^7\end{cases} + CO^2 + H^2O$$

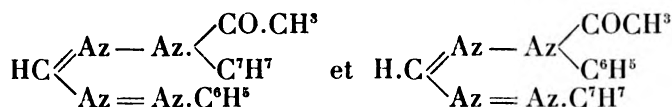
Les produits obtenus par ces deux procédés ont été identifiés, non seulement par leurs propriétés physiques, mais aussi par leurs produits de réduction ou de condensation.

En particulier, on devrait s'attendre à ce que le corps préparé par le premier procédé soit dédoublé par l'acide sulfurique concentré en phènephényltriazine et toluidine



tandis que l'autre devraît donner de la méthylphènephényltriazine et de l'aniline. En réalité, on n'obtient de toluidine dans aucun cas.

Chose encore plus curieuse, ce phénomène de tautomérie ne se retrouve pas chez les dérivés acétylés de ces corps. Si l'on traite l'hydrure obtenu par l'un ou l'autre procédé par l'anhydride acétique, on obtient le même mélange de deux dérivés acétylés isomériques qui ont pour formules respectives

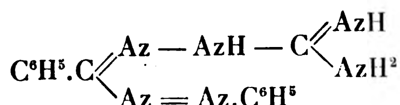


En effet, le premier fournit par réduction en milieu acide, de l'*acétylphénylhydrazine dissymétrique* et de la *formyltolylhydrazine symétrique ;* tandis que le deuxième se dédouble en *acétyltolylhydrazine dissymétrique* et en *formylphénylhydrazine.*

L'introduction du radical acétyle a donc pour effet d'immobiliser les radicaux aromatiques. Si l'on saponifie ces deux dérivés acétylés, on retombe sur un produit unique, auquel on ne peut assigner par conséquent aucune formule fixe.

Les dérivés formazyliques mixtes sont par eux-mêmes peu intéressants ; ils se rapprochent très sensiblement des autres composés déjà décrits.

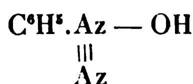
Les chlorures de diazoïques réagissent également sur les *amidoguanidines aromatiques*, en donnant naissance à des corps qui se rapprochent beaucoup des dérivés formazyliques, et auxquels on a assigné la constitution suivante :



Ces dérivés *guanazyliques* sont encore assez peu nombreux, c'est pourquoi je me contenterai de signaler leur existence.

De cette longue énumération de réactions et de propriétés, je ne veux relever, en terminant, que deux points qui me paraissent avoir une importance réelle et dont l'un au moins est indépendant de la constitution des dérivés formazyliques; c'est d'abord l'action si curieuse des diazoïques sur les composés acétoniques et aldéhydiques.

On remarquera que dans cette réaction le diazoïque se comporte absolument comme une base; on peut le comparer à la potasse ou mieux aux hydrates d'ammonium et des bases quaternaires; de là résulte une conclusion favorable à la théorie de M. Bamberger, à savoir que les hydrates de diazoïques normaux auraient une constitution analogue à celle de l'hydrate d'ammonium, l'un des atomes d'azote étant pentevalent :



Le deuxième point sur lequel j'insisterai est la tautomérie des dérivés formazyliques mixtes. Il existe déjà un certain nombre d'exemples d'une tautomérie pareille, je ne citerai que le cas des phénylméthylpyrazols 1, 3 et 1, 5 et ce nombre s'accroît de jour en jour. En même temps la notion, autrefois si précise de valence, de saturation, diminue d'importance et de réalité, et il est probable que l'on remplacera bientôt cette notion par celle d'équilibre.

Si ces phénomènes de tautomérie sont relativement peu nombreux, cela tient probablement à ce que, dans les conditions ordinaires, les attractions atomiques sont assez fortes, et les espaces interatomiques assez grands pour que le passage d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre nécessite l'intervention d'une réaction violente.

A haute température ou en solution, beaucoup de ces attractions s'affaiblissent, et l'on constate des phénomènes de transposition moléculaire réversible qu'on pourrait considérer comme une sorte de tautomérie accidentelle.

Quoi qu'il en soit, on a tort de se plaindre que tout soit fait en chimie organique ; les dérivés formazyliques sont, du moins en partie, de date assez récente, et il faut espérer qu'on découvrira d'autres champs de recherches aussi fertiles.

Peut être a-t-on tort de commencer un travail avec des idées préconçues et un but arrêté, car on se heurte souvent à des difficultés infranchissables. Le hasard est un facteur sur lequel il faut bien un peu compter, et c'est la plupart du temps par des tâtonnements qu'on est amené aux découvertes les plus importantes.

CHRONIQUE ET CORRESPONDANCE

LA LOI DES ÉQUIVALENTS

PAR M. MARQFOY
Ancien élève de l'École Polytechnique.

RÉPONSE DE M. MARQFOY A M. GRIMAUX

M. Grimaux a fait dans le n° 5 (novembre 1896) des *Actualités chimiques*, sur mon livre « Loi des équivalents et Théorie nouvelle de la Chimie », une critique dont j'ai eu connaissance il y a quelques jours seulement.

Je demande la permission d'y répondre.

« Son argumentation, dit M. Grimaux en parlant de moi, repose sur une conception erronée de la valeur du mot équivalent... tout l'édifice qu'il a élevé croule avec sa base peu solide. »

Il a dû vous arriver comme à moi-même, ô lecteur, que, de très bonne foi, celui qui discute vous fournisse comme neufs des arguments que vous lui avez vous-même exposés la veille. Quelque chose de semblable paraît me survenir avec M. Grimaux.

Dans mon livre « Loi des équivalents et Théorie nouvelle de la Chimie », j'ai critiqué la définition de l'équivalent telle qu'on la donne souvent dans la Chimie actuelle. J'ai cité notamment la définition de l'équivalent donnée par M. Grimaux lui-même dans son livre « Théorie et Notations chimiques ».

« Les équivalents, dit-il, indiquent les rapports pondéraux qui président aux combinaisons chimiques et rien de plus. »

J'ai fait de cette définition la critique suivante (p. 34) :

« Ces poids équivalents, comment les déterminer, et à quelle unité de mesure les rapporter ? On est impuissant à le dire. Aussi, s'est-on contenté de prendre les rapports des poids, et l'on a appelé, en principe, équivalent d'un corps, le plus petit poids de ce corps qui entre en combinaison avec

les autres corps, en prenant pour unité purement conventionnelle et sans signification propre le plus petit des poids trouvés, celui de l'hydrogène.

« Tout s'éclaire, tout prend une forme précise, tout apparaît avec évidence, tout se détermine avec une rigueur mathématique, par l'hypothèse de l'unité de la matière... »

Et je définis l'équivalent en disant que c'est :

« Le plus petit poids d'un corps qui entre en combinaison, lorsqu'on prend pour unité le poids de l'atome, qui est lui-même le plus petit poids de matière qui existe dans l'univers, ce qui constitue une unité non conventionnelle mais formelle, puisqu'elle est donnée par la nature. »

Mon étonnement est grand lorsque je constate que, pour toute critique de mon livre, M. Grimaux se borne à me retourner mon propre argument.

« Ce que l'auteur ne voit pas suffisamment, dit-il, c'est que ses chiffres ne sont pas des équivalents. Ce que nous appelons « équivalents » en effet. »

Ce *nous* me fait supposer que M. Grimaux parle au nom de la science tout entière.

« Ce sont de simples rapports. »

Je le sais bien, puisque je le critique !

« Les chiffres qui les représentent, sont des nombres proportionnels. »

Oui, ils ne sont que cela, et je n'ai jamais pu comprendre comment vous vous êtes cru autorisé à les appeler des équivalents des poids moléculaires ! Je continue la citation :

« Ces rapports, ces nombres proportionnels, nous les avons établis d'après l'analyse en les rapportant à une unité de convention. »

C'est bien ce que j'ai dit ; vous avez adopté une unité purement conventionnelle. Or, prendre une telle unité, je le répète, c'est bâtir sur la première pierre qu'on rencontre, et l'on ne peut, sur un point d'appui si fragile, pousser bien loin la construction. Et cependant la Chimie s'est contentée de cette base. Depuis qu'elle l'a adoptée, elle ne cesse d'édifier sur elle sans autre souci. Ceci n'est rien encore. Si la science s'était bornée à prendre tantôt 100 d'oxygène, tantôt 1 d'hydrogène pour unité

il n'y aurait pas grand mal. Elle a fait une chose bien autrement grave. Elle a dit : 8 en poids d'oxygène se combine avec 1 en poids d'hydrogène pour former l'eau. Donc, 1 étant pris pour l'équivalent de l'hydrogène, 8 est l'équivalent de l'oxygène.

M. Grimaux est, comme tous les chimistes de notre temps, pleinement pénétré de cette idée.

Voici, en effet, ce qu'il m'oppose dans sa critique :

« Si le poids de l'atome de l'oxygène est 2, celui de l'hydrogène n'est plus le nombre premier 1, mais la fraction $\frac{1}{8}$. »

Qu'est-ce qui autorise à conclure de la sorte ? Au nom de quelle loi de la Chimie prenez-vous sur vous de dire que, à cause de cette combinaison eau, qui, en somme, est une combinaison comme toute autre, ces deux corps hydrogène et oxygène se combinent entre eux à égalité d'équivalent ?

Comme je le dis dans mon livre (p. 448) :

« Le poids 1 d'hydrogène correspondant à 1 molécule d'hydrogène pesant 1, le poids 8 d'oxygène peut correspondre :

à 1	molécule	d'oxygène	pesant	8
ou à 2	—	—	—	4
— 4	—	—	—	2
— 8	—	—	—	1

Cette remarque, je crois, fait ressortir tout ce qu'il y a d'erroné dans cette manière de raisonner des chimistes, dont M. Grimaux se fait l'écho lorsqu'il dit :

« Quand, en faisant l'hydrogène égal à 1, en le choisissant pour unité de convention, le poids de l'oxygène est devenu égal à 8, on a dit : l'équivalent d'un corps simple est la quantité de ce corps qui se combine à 8 d'oxygène. »

On a eu le plus grand tort de le dire !

Je comprends bien votre pensée. Il nous plaît, faites-vous observer, d'appeler la quantité d'un corps qui se combine à 8 d'oxygène, du nom d'équivalent ! C'est évidemment votre droit. Vous dites équivalent, comme vous diriez tarte à la crème. Je veux dire que, pour vous, *équivalent* est purement un *être de raison* qui ne répond à aucune réalité. C'est simplement un mot pour désigner le poids d'un corps qui se combine avec un poids 8 d'oxygène.

S'il en est ainsi, il est évident que la Chimie reste une science enfermée dans les limites étroites des simples rapports de poids trouvés par l'expérience. Elle ne peut parler ni d'atomes, ni de molécules, elle ne peut s'étendre, elle ne peut généraliser ; elle n'a pas le droit de fonder sur le rapprochement des chiffres qui représentent les équivalents ou les poids moléculaires, des familles, des classifications, des théories.

Je prends comme exemple la théorie des valences.

La Chimie actuelle n'a pas le droit de fonder sur la notation chimique à laquelle donne lieu la définition purement conventionnelle de l'équivalent, cette théorie, dont elle développe de plus en plus chaque jour les applications.

Ainsi, en prenant la définition de l'équivalent ou du poids moléculaire indiquée plus haut, la Chimie dit :

HCl prouve que le chlore est univalent.
H^2O — — l'oxygène est bivalent.
H^3Az — — l'azote est trivalent.
H^4C — — le carbone est quadrivalent.

Cette conclusion ne répond à aucune réalité.

En effet, si on était parti, pour définir l'équivalent, de l'analyse non de l'eau mais de l'ammoniaque, par exemple, cette analyse eût démontré que 4,66 d'azote se combine avec 1 d'hydrogène, et l'on eût appelé équivalent tout poids d'un corps qui se combine avec 4,66 d'azote. En ce cas, 1 étant l'équivalent de l'hydrogène, l'équivalent de l'azote eût été 4,66, et l'on eût écrit l'ammoniaque AzH.

Mais alors de cette notation (système ammoniaque) de l'ammoniaque, on devrait conclure que l'azote est monovalent, de même que de la notation AzH^3 (système eau) on a conclu qui l'azote est trivalent.

Cette remarque suffit pour montrer que la trivalence attribuée à l'azote est illusoire.

Prenons, au contraire, pour point de départ l'analyse du protoxyde d'azote, démontrant que 14 d'azote se combine avec 8 d'oxygène, c'est-à-dire 7 d'azote avec 4 d'oxygène. En ce cas, on eût dit que 7 est l'équivalent de l'azote, et 4 l'équivalent de l'oxygène. On eût dès lors donné au protoxyde d'azote la for-

mule AzO (comme elle est actuellement du reste), et l'on eût appelé équivalent d'un corps le poids de ce corps qui se serait combiné avec 7 d'azote ou avec 4 d'oxygène, ce qui eût donné un système de notation chimique différent, encore, du système de l'eau ou du système de l'ammoniaque, et dans ce système Az serait de nouveau ressorti comme monovalent.

On voit, d'après ces considérations, à quoi tiennent soit les formules, soit les équivalents de la Chimie, quand on prend pour point de départ de la notation une combinaison quelconque, comme on a fait quand on a pris la combinaison eau.

Plus particulièrement, on reconnaît, par ce qui vient d'être dit sur la valence de l'azote, que, en prenant pour point de départ une combinaison quelconque conventionnelle, toutes les conséquences qu'on peut déduire des formules écrites dans ce système au point de vue des valences, manquent de base. En changeant de point de départ conventionnel, tout change, notations, valences, théorie de la Chimie tout entière.

Ceci indique l'intérêt suprême qu'il y a pour la Chimie à trouver enfin le roc réel, solide, inébranlable sur lequel elle doit définitivement être fondée.

Ce roc, c'est la Loi des équivalents.

La théorie des valences ne peut avoir de valeur, qu'appliquée au seul système absolu de notation qui existe, dans la réalité, au système dérivant de la Loi des équivalents.

Ce que je dis pour la théorie des valences prise comme exemple, s'applique à toutes les théories de la Chimie actuelle basées sur la valeur numérique des équivalents.

« M. Marqfoy, dit M. Grimaux, arrive ainsi (par ses équivalents) à des formules où toutes les analogies chimiques, les similitudes de réaction sont détruites. »

Les mots analogie, similitude ont, par leur nature, un sens très élastique, et par cela même, peuvent abriter des corps qui, en réalité, ont peu de points communs.

M. Grimaux reconnaîtra sans doute qu'on peut déjà sans trop de dommage ne pas tenir grand compte de certaines analogies et similitudes établies en Chimie.

Ce n'est même pas ce que je discute ici. Laissez subsister

toutes les analogies, toutes les similitudes que l'étude a reconnues, pourvu que vous ne les rendiez pas solidaires des chiffres qui représentent les équivalents des corps correspondants. Je le demande, quels rapports formels la Chimie est-elle parvenue à établir entre les propriétés chimiques et la valeur des équivalents ? Prenons, par exemple, les familles de Dumas. Le fluor, le chlore, le brome, l'iode forment, par leurs propriétés, une même famille. Leurs équivalents, 19, — 35,5, — 80, — 127 n'ont entre eux aucun rapport. Les équivalents $\boxed{19}$, $\boxed{71}$, $\boxed{241}$, $\boxed{127}$, que j'ai établis, ne font pas empirer cette situation. Il en est de même pour les autres familles.

J'ai d'ailleurs montré (p. 43-46) ce qu'avaient de vague, d'incertain, parfois de contradictoire les méthodes de l'isomorphisme et des analogies chimiques pour la détermination des équivalents. Dans cet ordre d'idées, la Chimie s'est contentée de faire de simples suppositions, et ce qu'elle a affirmé à cet égard manque de l'autorité nécessaire pour former argument contre la théorie nouvelle qui, elle, avance de certitude en certitude.

Qu'on commence donc par écrire les formules de la Chimie comme elles doivent l'être. On verra ensuite ce que deviendront en face d'elles les analogies chimiques et les similitudes de réactions. Mais ne mettons pas la charrue devant les bœufs.

M. Grimaux dit encore :

« Les nouveaux équivalents de M. Marqfoy reposent donc sur des conceptions métaphysiques... »

C'est, en effet, ainsi que je les présente, car c'est par la Métaphysique que j'ai trouvé la Loi des équivalents, de même que c'est par la Chimie que je l'ai vérifiée.

« ...et sont en contradiction avec les faits. »

Voici une assertion qui me paraît très imprudente. Il arrive précisément que la Loi des équivalents n'est en contradiction avec aucun fait de la Chimie. C'est même un des grands motifs qui en font ressortir la vérité et la puissance.

J'attendrai donc, pour en discuter, que M. Grimaux ait précisé les faits établissant les contradictions qu'il affirme.

J'insiste sur le reproche de métaphysique que M. Grimaux

m'adresse à deux reprises, car le nom de cette science que j'appelle la science sublime, paraît exercer sur certains esprits de notre temps un de ces effets répulsifs que la désespérance seule peut justifier. Il semble que, ne pouvant la comprendre, on la méprise.

M. Grimaux serait-il parmi les contempteurs de la Métaphysique ? La nature de sa critique me le ferait craindre. Examinons-la.

« ... L'auteur, dit M. Grimaux, abuse de ces conceptions (métaphysiques); c'est ainsi qu'il considère l'air comme un composé d'azote et d'oxygène, et qu'à l'appui de cette manière de voir il apporte entre autres la raison suivante : »

J'ouvre une parenthèse pour m'étonner que M. Grimaux ait laissé de côté les raisons de chimie ou de physique que j'ai données pour trouver que l'air est un composé, non un mélange. Il eût été là pourtant, mieux peut-être qu'en Métaphysique, sur son terrain habituel. Quoi qu'il en soit, voici la raison métaphysique que j'ai donnée et que cite M. Grimaux :

« Pour cette atmosphère (l'air), qui est l'un des fondements de la vie terrestre, le Créateur a dû faire usage des éléments constitués par lui pour toute création ; il s'est servi des équivalents des corps ; il a fait pour l'air, comme pour toute autre création de corps, une combinaison, non un mélange, et il a pris la combinaison à la fois la plus simple et la plus facile. »

Ceci vient, qu'on veuille bien le remarquer, après que j'ai dit : 1° que les corps simples ont servi à former par leurs combinaisons tous les corps de la nature ; 2° que le Créateur a procédé en toute création par le principe du maximum de simplicité, ou principe de la moindre action ; 3° que la composition de l'air correspond exactement à la formule chimique : |A z O|.

Je dois le dire, en relisant mon argument, je ne puis qu'y persévérer.

C'est sur cette phrase que M. Grimaux m'exécute en ces termes :

« Il semblera, après cette citation, que ce livre ne méritait pas d'être discuté. »

Cette conclusion apparaîtra-t-elle comme la juste résultante

d'une argumentation rigoureuse et invincible? Il ne serait pas impossible qu'on ne jugeât pas ces deux motifs : (1° différence dans la conception de l'équivalent ; 2° emploi d'un argument de métaphysique) comme suffisants pour condamner d'un mot un livre contenant 500 pages de théories, considérations, motifs, raisons, arguments et chiffres confirmatifs divers, et dès lors, on pourrait bien ne pas trouver parfaitement justifié le coup par lequel M. Grimaux m'anéantit.

Il le fait, d'ailleurs, en termes consolants dont je ne puis que le remercier, et que je me plais à retracer ici :

« Ce livre,... quelque erroné qu'il soit, n'en est pas moins une tentative de bonne foi sur la recherche de la vérité, et, à ce titre, il ne doit pas être traité avec le dédain du silence. »

Je me résume :

La chimie se trouve aujourd'hui en présence de DEUX SYSTÈMES D'ÉQUIVALENTS.

DANS L'UN, le système qu'elle suit et qu'elle a complété par la considération des poids moléculaires déduits de la méthode volumétrique, on appelle *équivalents* des nombres proportionnels qui n'ont aucun rapport connu avec aucune autre donnée relative à la nature des corps, et notamment avec la molécule. C'est une simple définition conventionnelle.

On appelle, de même, par simple définition conventionnelle, *poids moléculaires,* des nombres qui se trouvent être tantôt ces équivalents, tantôt ces équivalents multipliés par 2 ou par 3.

En outre, dans ce système, on commet, dès l'origine de la théorie chimique, cette grave erreur, consistant à dire que, puisque 8 en poids d'O se combine avec 1 en poids d'H, 1 étant pris pour l'équivalent de l'H, 8 doit être pris pour l'équivalent de l'O. Cette erreur se répercute sur tous les équivalents déterminés par la considération de $O = 8$. Comme exemple de cette répercussion, on dit 20 de calcium se combine avec 8 d'oxygène ; donc l'équivalent du calcium est 20, ce qui n'est pas. Le corps CaO montre que l'équivalent du calcium est 5 et l'équivalent de l'oxygène, 2,

Par définition même, l'équivalent actuel est un simple être de raison, dépourvu de toute réalité. Il arrive même que, quand on parle de l'équivalent, on ne se rend pas bien compte de ce que

cet être de raison signifie. Ainsi, quand on dit : le chlore a pour équivalent 35,5, on ne sait pas ce que signifie ce nombre. Pourquoi 35,5 ? Pourquoi pas 17,75 ou 8,875 ? Pourquoi pas 71 ou 142 ? On ne sait pas, en outre, ce que signifie également la fraction qui accompagne le nombre entier.

Avec une Chimie ainsi faussée à la base, ainsi posée sur des chiffres qui, eux, ne reposent sur rien, on a construit un édifice théorique qui est inexact, instable, et qui manifeste ses vices originaires par les complications et les anomalies, ainsi que par l'impossibilité de découvrir les lois qui enchaînent les combinaisons des corps.

Si, au lieu de raisonner sur les équivalents, on considère les poids moléculaires déterminés par la Chimie volumétrique, on arrive à des conclusions identiques.

Dans l'autre système, celui qui dérive de la Loi des équivalents, l'équivalent prend une signification précise et correspond à une réalité naturelle : l'équivalent, c'est la plus petite quantité d'un corps qui entre en combinaison avec les autres corps, lorsque la plus petite quantité d'hydrogène, le corps le plus léger de la nature, est égale à 1.

Pour que, ainsi défini, l'équivalent n'eût pas de signification, il faudrait que tout corps fût mécaniquement divisible à l'infini, ce qui correspondrait à une chose incompréhensible, ce qui rendrait, notamment, impossible la conception de l'équivalent. C'est, au contraire, parce que la divisibilité s'arrête à une certaine limite, qu'il y a équivalent, et que chaque corps simple a un équivalent différent.

Dans ce système, donc, les équivalents représentent une valeur non relative mais absolue, et ils se déduisent naturellement et directement de l'expérience. On reconnaît particulièrement qu'ils ne peuvent être représentés par un nombre composé, et que, au contraire, ils doivent l'être par un nombre premier. Ainsi 8, par exemple, ne peut être la plus petite quantité d'un corps qui entre en combinaison, car 4 est plus petit, sauf à le prendre deux fois, s'il est nécessaire, et 2 est encore plus petit, sauf à le prendre 4 fois s'il est nécessaire.

Je puis, d'ailleurs, parler de prendre pour un composé plu-

sieurs fois l'équivalent, puisque c'est conforme à ce qu'apprend l'expérience chimique.

On conçoit en outre que, dans le système dont je parle, si l'on adopte l'hypothèse de l'unité de la matière, l'équivalent ne peut être qu'un nombre entier, puisque tout corps est un certain nombre entier de fois égal à cette unité.

Avec des valeurs d'équivalents qui sont vraies, on ne peut que tirer des conséquences vraies, et, par suite, l'édifice théorique bâti sur ces équivalents, avec les diverses lois qu'il met en évidence, est l'expression de la vérité même.

En exposant ce dernier système dans mon livre et en en tirant les premières conséquences, j'ai constaté ce trait remarquable que tout y concorde avec les expériences de la Chimie dans un ensemble harmonieux, et qu'on n'y rencontre pas une seule anomalie, une seule contradiction.

C'EST ENTRE CES DEUX SYSTÈMES QUE LA CHIMIE DOIT DÉFINITIVEMENT CHOISIR.

M. Grimaux a donc raison de le dire,

« Les chiffres adoptés par M. Marqfoy ne satisfont pas à la définition de ce que nous appelons des équivalents. »

Non, ils n'y satisfont pas, car j'ai dit en substance dans mon livre : « Les chiffres adoptés par la Chimie ne satisfont pas à la définition de ce qui, seul, mérite le nom d'équivalent. »

Je le répète encore en terminant, car on ne saurait trop le dire, presque toute la théorie chimique en dépend, c'est parce que la Chimie actuelle appelle équivalents de simples nombres proportionnels, et que, pour les exprimer par des chiffres, elle prend une unité de convention absolument quelconque, que je considère comme bâti en l'air l'édifice théorique de la Chimie moderne, que je déclare inexactes les doctrines qui le composent, et que je proclame la nécessité de rectifier la théorie chimique toute entière sur la base inébranlable et sûre de la Loi des équivalents.

SOMMAIRES

Revue de Chimie industrielle.

Mai 1897. — Ackermann (Eugène) : Chaux et ciments. — Levasseur et Alexandre : Dispositif de sûreté empêchant la fraude dans les pots à lait. — Guichard (Marcel) : Applications de l'aluminium à l'économie domestique et à l'hygiène militaire. — Truchot (P.) : Industrie des vernis. — Hummel (J.-J.) : Teinture des tissus.

L'Électricien.

22 *mai* 1897. — Aliamet : Les rendements des ozoniseurs. — Andréoli (E.) : L'or, le zinc et l'électrolyse. — 29 *mai*. — Aliamet : La fabrication des matières colorantes par l'électrolyse.

Journal de physique.

Mai 1897. — Houllevique (L.) ; Etude expérimentale du fer électrolytique.

Annalen der Physik und der Chemie (Wiedemann) (Leipzig).

N° 3, 1897. — Dorn (E.) et Wöllmer (B.) : Action de l'acide chlorhydrique sur le sodium aux très basses températures. — Loomis (E.-H.) : Point de congélation des solutions aqueuses étendues. — Id. : Sur le poids spécifique et la conductibilité électrique des dissolutions normales de potasse et de soude, d'acide chlorhydrique, azotique, sulfurique et oxalique.

Annalen der Chemie (Liebig) (Leipzig), vol. CCXCVI, 1re partie.

3 *mai* 1897. — Volhard (J.) : Sur l'éther diphénylacétacétique. — Uhlenhuth (J.) : Essai sur la connaissance de l'isoxazolone. — Gnehm (R.) et Benziger (E.) : Sur la connaissance de la 2-5 dichlorobenzaldéhyde. — Hantzsch (A.) : Connaissance de l'amide acide. — Baur (E.) : Sur la conductibilité de la nitramide. — Thiele (Johannes) : Sur la constitution de la nitramide. — Hantzsch (A.) : Remarques sur la nitramide. — Wallach : Sur la connaissance des terpènes et des essences.

Zeitschrift für analytische Chemie (Leipzig).

N° 5. — Vaubel (W.) : Dosage de la xylidine du commerce. — Struve (H.) : Combinaison de l'acide phosphorique avec MgO. — Fritzsche (P.) : Préparation d'éther sans alcool. — Id. : Préparation d'acide sulféthylique avec des gaz contenant de l'éthylène. — Riegler (E.) : Dosage colorimétrique de petites quantités d'acide azoteux.

Monatshefte für Chemie (Vienne), vol. XVIII, 4e partie.

Bardah (B.) : Sur la cause de la coagulation du lait échauffé. — Wegscheider (R.) Sur la préparation de l'acide *s*-tribromobenzoïque avec la *s* tribromaniline. — Rint (O.) : Sur l'éthérification de l'acide $\alpha\beta\gamma$ pyridine tricarbonique. — Storch (K) : Contribution à la connaissance des corps albuminoïdes du lait de vache.

Le Gérant : C. NAUD.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

Tome II. № 9. Septembre 1897.

LES

ACTUALITÉS CHIMIQUES

REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'INDUSTRIE DES ESSENCES NATURELLES

LES ALCOOLS TERPÉNIQUES

ET LEUR ROLE DANS LES HUILES ESSENTIELLES

PAR

M. Eugène CHARABOT

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

CHIMISTE DE LA MAISON CHIRIS, A GRASSE

Jusqu'à ces dernières années, l'évaluation des huiles essentielles reposait uniquement sur leur examen organoleptique. On conçoit aisément l'aléa que comportait une semblable méthode basée sur les appréciations personnelles souvent les plus discordantes. Aussi, la fraude, impunément pratiquée, rendait-elle inquiétant l'avenir de l'industrie dont le sud-est de la France doit le monopole à un climat exceptionnel. Seule, la chimie pouvait donner les moyens de prévenir les effets désastreux de la sophistication. Et cependant, les méthodes scientifiques qui semblaient répondre aux desiderata de notre industrie en venant remplacer les essais trompeurs maintenus en honneur par la routine, ont été froidement accueillies.

La valeur d'un grand nombre d'essences dépendant de la proportion d'un ou de deux éléments qu'elles renferment, il était tout indiqué de baser l'évaluation de ces produits sur le dosage de leurs constituants principaux en tenant compte, cependant, de la finesse, de la suavité du parfum, facteur qu'il faudrait bien se

garder de négliger, mais auquel, en raison des variations de sensibilité de notre organe olfactif, il serait dangereux de donner une importance exagérée.

Nous nous proposons de résumer, dans cet article, l'histoire des huiles essentielles qui doivent leur arome à la présence d'alcools terpéniques à l'état libre ou à l'état d'éthers composés, en insistant tout particulièrement sur les divers modes d'extraction, de séparation et de dosage de ces éléments.

Extraction des alcools terpéniques.

La distillation fractionnée, sous pression normale ou réduite, ne permet pas toujours d'opérer, d'une façon convenable, la séparation des alcools terpéniques d'avec les éléments qui les accompagnent dans les huiles essentielles. On a généralement recours à un artifice consistant à transformer ces alcools en éthers dont les points d'ébullition sont sensiblement différents de ceux des autres constituants.

Plusieurs procédés ont été publiés, durant ces dernières années, notamment pour l'extraction d'un corps, appelé selon les auteurs rhodinol ou réuniol, et qu'on a reconnu ensuite être un mélange de géraniol et d'un alcool $C^{10}H^{20}O$ auquel MM. Barbier et Bouveault donnent aujourd'hui le nom de rhodinol, mais que MM. Tiemann et Schmidt tiennent pour identique au citronellol.

M. Bertram extrait le géraniol de l'essence de citronelle en séparant préalablement les aldéhydes à l'aide de leur combinaison bisulfitique, soumettant la partie non aldéhydique à l'ébullition avec la potasse alcoolique, chassant l'alcool par distillation et fractionnant dans le vide l'huile préalablement entraînée au moyen d'un courant de vapeur d'eau.

On peut aussi, pour atteindre le même but, mettre à profit la propriété que possède le géraniol de donner, avec le chlorure de calcium récemment fondu, une combinaison solide. Les portions qui distillent entre 220 et 240° sont intimement mélangées avec un poids égal de chlorure de calcium. Le tout est refroidi pendant quinze heures environ sous un exciccateur. On épuise ensuite ce produit avec du benzène, de l'éther de pétrole ou de l'éther anhydre, on l'essore et on décompose à l'eau la combinai-

son chlorocalcique solide. Le géraniol est purifié par distillation.

M. Monnet soumet, pendant deux heures à 100°, l'essence de pélargonium à l'action de la potasse alcoolique en vase clos. Les éthers sont ainsi saponifiés et les acides libres saturés. Le produit est ensuite lavé et distillé sous pression réduite. La fraction bouillant entre 115 et 120° sous 10^{mm} est traitée, en vase clos, pendant douze heures à 180°, par l'acide acétique cristallisable. Après lavage et fractionnement, le produit acétylé est saponifié et distillé dans le vide.

C'est la fraction bouillant entre 115 et 118° que M. Monnet a livrée au commerce sous le nom de rhodinol.

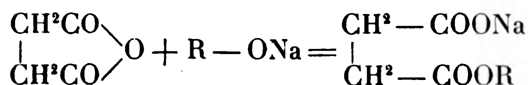
M. Hesse emploie l'anhydride camphorique pour obtenir un produit anologue, le réuniol, au moyen de l'essence de géranium de la Réunion, appliquant ainsi la méthode que M. Haller a imaginée en 1889 au cours de ses recherches sur le camphre de romarin (*C. R.*, t. CVIII, p. 1308).

Les acides bibasiques et, en particulier, les acides succinique et phtalique, sont susceptibles de donner avec les alcools des éthers acides solubles dans l'eau alcaline et, par conséquent, faciles à séparer des parties non alcooliques de l'essence.

MM. Tiemann et Krüger (*D. Ch. G.*, t. XXIX, p. 901) évitent l'emploi des températures relativement élevées qu'exige, dans ces conditions, la préparation des éthers, températures auxquelles ne résistent point tous les alcools terpéniques.

Pour cela, les savants allemands traitent, par les anhydrides des acides bibasiques, les alcoolates alcalins préalablement obtenus en faisant agir le sodium soit sur une solution éthérée de l'essence, soit directement sur l'huile essentielle, à condition, dans ce dernier cas, d'aspirer à la trompe l'hydrogène au fur et à mesure de sa mise en liberté.

La réaction s'opère alors à froid et selon l'équation :



$$\begin{array}{l} CH^2CO \\ | \\ CH^2CO \end{array} \!\!> O + R - ONa = \begin{array}{l} CH^2 - COONa \\ | \\ CH^2 - COOR \end{array}$$

en supposant que l'on emploie l'anhydride succinique.

On dissout alors dans l'eau l'éther acide formé, on le purifie par un lavage à l'éther et, après avoir mis en liberté, en ajoutant

un acide, l'éther succinique (ou phtalique) acide, on extrait ce dernier au moyen de l'éther et on le saponifie.

Fort séduisant par sa simplicité, le mode opératoire préconisé par M. Haller (*C. R.*, t. CXXII, p. 865) mérite d'être décrit avec quelques détails.

Avant d'être soumises à l'éthérification, les essences sur lesquelles ont porté les essais (géranium, citronelle, menthe d'Amérique et aspic) ont été dosées au point de vue de leur teneur en alcools terpéniques et en éthers composés de ces alcools.

Les produits de la saponification par la potasse alcoolique, lavés à l'eau, puis séchés sur du sulfate de sodium calciné, ont été soumis aux deux modes de traitement suivants :

1° On chauffe l'essence seule ou en solution dans un carbure, le benzène par exemple, avec la quantité théorique d'anhydride succinique ou phtalique. On sépare par filtration l'anhydride en excès et on épuise le liquide avec une solution concentrée de carbonate de sodium. Cette solution, préalablement lavée à l'éther, est chauffée au bain-marie avec un excès de soude caustique jusqu'à ce que la masse de l'huile mise en liberté n'augmente plus. Le produit ainsi obtenu n'est autre chose qu'un mélange d'alcool terpénique et d'une quantité de sel de soude de l'éther acide d'autant plus grande que la solution alcaline est plus concentrée. On le saponifie au bain-marie au moyen de la potasse alcoolique ; on sèche et on rectifie la portion qui surnage après addition d'eau.

2° La seconde manière d'opérer est surtout applicable aux essences qui contiennent des alcools, tels que le linalol, se déshydratant sous l'influence des acides. Elle consiste à additionner l'essence saponifiée et séchée de la quantité de sodium en fils indiquée par l'équation :



$$C^{10}H^{17}OH + Na = C^{10}H^{17}ONa + H$$

Comme la réaction est généralement incomplète, on élimine l'excès de sodium et on ajoute la quantité d'anhydride qui correspond au métal entré en combinaison. Il se forme une masse gélatineuse qui n'est autre chose que l'éther sel ; on traite par l'eau, on sépare la solution aqueuse et on lave à l'eau l'huile qui reste.

Les liquides aqueux sont réunis et l'opération se termine comme dans la méthode précédente.

Il est bien évident que si l'huile essentielle à traiter ainsi renferme des aldéhydes ou des cétones, on devra préalablement les séparer au moyen d'un bisulfite, à moins que l'on ne veuille, par réduction, les transformer en alcools et extraire ces derniers en même temps que ceux qui existent tout formés dans l'essence.

Signalons enfin quelques résultats. M. Haller a traité par la première méthode :

1° De l'essence de géranium Bourbon à 120° à l'anhydride succinique et isolé 79 p. 100 de l'alcool dosé ;

2° De l'essence de géranium d'Afrique ;

Emploi de l'anhydride phtalique. Rendement : 50,5 p. 100 ;

3° De l'essence de menthe d'Amérique ;

Traitement à l'anhydride phtalique. Rendement : 84 p. 100.

La deuxième méthode a été appliquée :

1° A l'essence de géranium Bourbon ;

Il a été fait usage de l'anhydride succinique. Rendement : 25 p. 100 en traitant l'essence en solution dans l'éther anhydre, 50 p. 100 en diluant l'huile essentielle dans l'essence de térébenthine ;

2° A l'essence de géranium d'Afrique ;

L'auteur a étendu l'essence de deux fois son poids de benzène et fait usage de l'anhydride phtalique. Rendements : 61,1 p. 100 et 77,8 p. 100 ;

3° A l'essence de citronelle ;

Même traitement. Rendement : 50 p. 100 ;

4° A l'essence d'aspic ;

Même traitement. Rendement inférieur à 50 p. 100 des alcools (linalol et bornéol).

Pour obtenir la totalité des alcools, on soumet à un nouveau traitement les résidus de la première opération.

M. Haller est d'accord avec MM. Tiemann et Krüger pour admettre que l'emploi des anhydrides phtalique et succinique est préférable à celui de l'anhydride camphorique, les éthers obtenus au moyen de ce dernier étant plus difficilement saponifiables.

Nous avons dit déjà que la portion alcoolique des essences de pélargonium est, en réalité, un mélange de deux alcools : le géraniol $C^{10}H^{18}O$ et le citronellol (rhodinol) $C^{10}H^{20}O$.

Il nous paraît intéressant de signaler les diverses méthodes qui ont été proposées pour la séparation de ces deux alcools.

MM. Barbier et Bouveault (*C. R.*, t. CXXII, p. 159) s'appuient sur le fait que le géraniol, chauffé pendant deux heures à 140-150° avec une quantité équimoléculaire de chlorure de benzoyle, donne de l'oxyde de géranyle $(C^{10}H^{17})^2O$, un terpène et de l'acide benzoïque, tandis que le citronellol (rhodinol) se transforme, dans ces conditions, en éther benzoïque qui, saponifié par la potasse alcoolique, régénère l'alcool $C^{10}H^{20}O$ bouillant à 110° sous 10 millimètres.

M. Naschold (*Diss. Inaug.*, Göttingen, 1896), chauffant avec de l'eau sous pression à 240-250° le réuniol du commerce, décompose le géraniol tandis que l'alcool $C^{10}H^{20}O$ reste inaltéré et peut être purifié par distillation.

Enfin, MM. Tiemann et Schmidt (*D. Ch. G.*, t. XXIX, p. 903), chauffant le mélange de géraniol et de citronellol à 200° avec de l'anhydride phtalique transforment le premier de ces alcools en hydrocarbure et le second en phtalate acide de citronellyle d'où ils isolent le citronellol par la méthode déjà décrite.

Lorsque le citronellol se trouve en présence d'une grande masse de géraniol, il est préférable de procéder ainsi :

On ajoute, par petites portions, 100 grammes du mélange d'alcools dilué dans 100 grammes d'éther absolu à un mélange refroidi à — 10° de 100 grammes de trichlorure de phosphore et 100 grammes d'éther absolu en veillant à ce que la température ne dépasse pas 0° pendant l'opération. Le mélange ayant été abandonné à lui-même pendant quatre à cinq jours, on le verse dans l'eau glacée et on le lave. L'huile qui surnage est traitée par une solution étendue de soude qui dissout l'acide citronellylphosphoreux chloré formé, tandis qu'il reste, dans l'éther, le chlorure de géranyle et l'hydrocarbure auxquels le géraniol a donné naissance. Le citronellol mis en liberté par saponification est entraîné au moyen de la vapeur d'eau.

Nous n'insisterons pas davantage sur le géraniol et le citronellol ; nous nous contenterons de renvoyer nos lecteurs au travail d'ensemble que M. J. Dupont a publié récemment dans cette revue (1).

(1) *Actualités chimiques*, 1896, p. 314.

Dosage des éthers et des alcools dans les huiles essentielles.

L'importance du rôle que jouent les éthers et les alcools au point de vue du parfum d'un certain nombre d'essences n'est plus à démontrer aujourd'hui. On rencontrera, du reste, au cours de cet article, plus d'un exemple d'huiles essentielles dont la valeur est en relation directe avec la teneur en éther.

Aussi, nous bornerons-nous à faire remarquer que les méthodes que nous allons décrire ne doivent être appliquées qu'à des essences dont la composition chimique est parfaitement connue, afin qu'il soit possible d'éliminer au préalable les constituants dont la présence serait susceptible d'introduire des erreurs dans les résultats de l'analyse.

1° **Dosage des éthers.** — Dans un ballon de 100 centimètres cubes, on pèse 2-3 grammes d'essence ; après addition de 10-15 centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale, on surmonte le ballon d'un tube de 1 mètre de longueur faisant l'office de réfrigérant à reflux, et on chauffe le tout au bain-marie pendant une demi-heure environ. M. Bertram a montré que la saponification était complète au bout de 10 minutes, mais que l'ébullition pouvait être maintenue pendant deux heures sans qu'il en résulte d'altération du produit.

La saponification terminée, on laisse refroidir le contenu du ballon, on ajoute un peu d'eau ainsi que quelques gouttes de phtaléine du phénol et on titre la potasse en excès au moyen d'une solution demi-normale d'acide sulfurique.

Si l'essence à étudier renfermait des acides libres, il faudrait évidemment en effectuer le dosage et en tenir compte.

Si N est le nombre des centimètres cubes de potasse employés, n le nombre de centimètres cubes de potasse en excès, p le poids d'essence employé, la proportion d'éther (calculée en $C^{10}H^{17}OCOCH^{3}$) p. 100 d'essence sera donnée par la formule :

$$\frac{19{,}6\,(N - n)}{2\,p}$$

2° **Dosage de l'alcool total.** — On éthérifie d'abord l'alcool

libre et on dose ensuite, ainsi qu'il vient d'être dit, l'éther dans le nouveau produit.

Environ 10 centimètres cubes d'essence sont chauffés avec un égal volume d'anhydride acétique et 1 gramme d'acétate de sodium fondu pendant une heure à une heure et demie à une douce ébullition, dans un ballon de 100 centimètres cubes surmonté d'un long tube rodé sur le col du ballon et servant de réfrigérant ascendant.

On laisse ensuite refroidir et, après addition d'eau, on maintient le mélange au bain-marie pendant un quart d'heure ou une demi-heure. L'huile décantée est lavée jusqu'à réaction neutre et, après dessiccation sur du sulfate de sodium calciné, 2 à 3 grammes du produit acétylé sont soumis à la saponification quantitative.

Cette méthode ne conduit pas toujours à des résultats rigoureusement exacts. Nous verrons, en effet, que le linalol, chauffé en présence de l'anhydride acétique donne, outre un éther acétique, une certaine proportion d'hydrocarbure $C^{10}H^{16}$. Les nombres fournis par l'analyse seront, par conséquent, trop faibles. Il importe donc, pour maintenir l'erreur constante, d'opérer toujours dans les mêmes conditions.

Le géraniol, à cause de sa stabilité, peut être rigoureusement dosé par cette méthode.

Dans l'étude succincte que nous allons faire sur les huiles essentielles dont les constituants principaux sont des alcools terpéniques ou leurs éthers, nous suivrons l'ordre adopté déjà par M. J. Dupont et l'auteur de cet article dans un essai de classification des essences (1).

Nous passerons successivement en revue les groupes du bornéol, du linalol, du géraniol et du menthol.

1° Bornéol.

Le bornéol $C^{10}H^{18}O$ existe, à l'état libre ou à l'état d'éthers, dans un grand nombre d'essences et notamment dans celles d'as-

(1) J. Dupont et E. Charabot : L'examen chimique et l'estimation des huiles essentielles ; *Agenda du Chimiste,* 1897, p. 555.

pic, d'aiguilles de conifères, de lavande d'Espagne, de valériane. On l'extrait du *Dryobalanops aromatica* et on l'obtient artificiellement par hydrogénation du camphre au moyen du sodium. C'est un corps solide blanc, friable, possédant une odeur qui rappelle à la fois celle du camphre et celle du poivre.

Son éther acétique est le constituant principal des essences d'aiguilles de conifères. On peut le préparer en partant du bornéol. MM. Bouchardat et Lafont l'obtiennent par l'action de l'acide acétique sur le camphène. MM. Bertram et Wahlbaum préconisent le procédé suivant : on chauffe jusqu'à dissolution limpide 1 partie de camphène, 2,5 parties d'acide acétique cristallisable et 0,1 partie d'acide sulfurique à 50 p. 100 ; l'acétate qui prend naissance est séparé par addition d'eau. Le rendement est presque théorique.

L'acétate obtenu par ces deux dernières méthodes est un mélange d'acétates de bornyle et d'isobornyle.

Les *essences d'aiguilles de conifères* doivent, pour la plupart, leur parfum à l'acétate de bornyle, quoique ce corps ne s'y trouve contenu qu'en très faible proportion à côté d'un certain nombre de terpènes et d'un sesquiterpène, le cadinène. L'essence de *pinus sylvestris* d'origine suédoise, par exception, ne renferme pas de cadinène. Ces produits ont été étudiés par MM. Bertram et Wahlbaum qui ont caractérisé le sylvestrène par le point de fusion 70° de son chlorhydrate.

L'essence de *pinus sylvestris* dévie à droite de 10° environ, pour une épaisseur de 100 millimètres; toutes les autres sont lévogyres et renferment du pinène gauche.

Certaines essences de conifères (celles d'*abies excelsa*, les essences de cônes) sont presque dépourvues de bornéol, mais elles renferment une certaine proportion de limonène.

Le fractionnement de l'essence a une grande importance au point de vue de la recherche des adultérations. Un produit pur ne contient qu'une très petite quantité d'éléments bouillant au-dessous de 170° et laisse, au contraire, un résidu important bouillant au-dessus de 185° et riche en éthers du bornéol, à moins que l'essence ne renferme du limonène, auquel cas c'est la fraction 170-185° qui acquiert de l'importance.

L'addition de térébenthine augmente la proportion des produits bouillant entre 150 et 170°, proportion inférieure à 17 p. 100 dans les essences pures.

En résumé, on devra baser l'examen d'une essence d'aiguilles de conifères : 1° sur la détermination des propriétés physiques ; 2° sur son fractionnement; 3° enfin, sur le dosage des éthers du bornéol.

Nous n'insisterons pas sur l'essence de valériane ; nous signalerons simplement, en passant, la présence du bornéol au nombre des constituants d'une essence de lavande d'origine espagnole que nous avons eu l'occasion d'étudier récemment (E. Charabot, *Bull. Soc. Chim.* [3], t. XVII, p. 378) et sur laquelle nous reviendrons au sujet des essences de lavande.

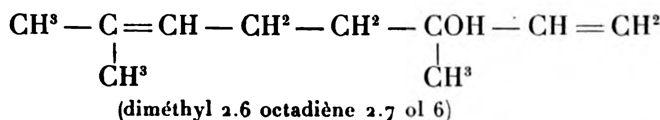
2° *Linalol.*

Cet isomère du bornéol joue, à l'état libre ou à l'état de combinaison, un rôle considérable comme élément des essences de linaloé, de coriandre, de bergamote, de lavande, d'aspic, de limette, de néroli, de petit-grain, de basilic indigène, d'ylang-ylang.

Découvert par M. Morin, dans l'essence de linaloé dont il constitue les neuf dixièmes, le linalol est susceptible, ainsi que l'a montré M. Bouchardat, de se transformer en son éther acétique sous l'action de l'anhydride acétique à température ordinaire, mais la réaction n'est que partielle. Au contraire, au-dessus de 100°, on obtient l'éther acétique d'un autre isomère du bornéol reconnu identique au géraniol des essences de citronelle, de palma rosa, de pélargonium, de rose, et auquel M. Barbier a conservé le nom de licarhodol. Ce dernier savant a obtenu, en même temps que l'éther acétique du géraniol (licarhodol), un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ qu'il a appelé licarène et qu'il considère comme du limonène droit, tandis que M. Bertram pense se trouver en présence d'un mélange de limonène, de dipentène et de terpinène.

L'oxydation ménagée du linalol au moyen du mélange chromo-sulfurique fournit du citral.

Disons enfin que MM. Tiemann et Semmler ont été conduits à attribuer au linalol la formule de structure suivante :



$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{COH}} - CH = CH^2$$

(diméthyl 2.6 octadiène 2.7 ol 6)

Cette formule semble en contradiction avec le fait de la formation de citral par oxydation au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique; mais les savants allemands admettent que, en présence de l'acide sulfurique, le linalol est tout d'abord transformé en géraniol dont le citral est l'aldéhyde correspondante.

Le linalol bout à 197-199°. Il est lévogyre dans les essences de linaloé, de bergamote, de lavande, d'aspic, de basilic indigène, dextrogyre dans celle de coriandre et se trouve à l'état de mélange des deux dans l'essence de limette.

L'acétate de linalyle $C^{10}H^{17}OCOCH^3$ existe dans les essences de bergamote, de lavande, de limette. Son odeur est celle de la bergamote. Il distille à 105-108°, sous 11 millimètres et s'obtient soit par l'action, au-dessous de 100°, de l'anhydride acétique sur le linalol, soit en faisant agir sur cet alcool un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique étendu. Ce dernier procédé, dû à M. Bertram, conduit à l'éther acétique du linalol droit.

L'*essence de linaloé* est fournie par la distillation de deux bois exotiques : le *Licaria guyanensis* ou bois de rose femelle et un bois connu sous le nom de bois de citron. Le premier, provenant de Cayenne, donne une huile essentielle de poids spécifique 0,863-0,867 et déviant de — 16° (l = 100 millimètres); le second, originaire du Mexique, fournit une essence dont la densité est de 0,898 et le pouvoir rotatoire voisin de — 7°30′ (l = 100 millimètres).

L'essence de linaloé renferme 90 p. 100 de linalol à côté de 2 p. 100 de géraniol, des traces de méthylhepténone, un terpène diatomique, un terpène tétratomique et un sesquiterpène (Barbier et Bouveault).

L'essai de solubilité dans l'alcool permet de déceler les corps gras et notamment le beurre de coco que contiennent les essences du commerce.

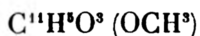
Le linalol droit constitue la majeure partie de l'*essence de coriandre*, obtenue par distillation des fruits du *Coriandrum sativum*.

Outre ces deux essences, presque entièrement composées de linalol gauche ou droit, il existe un certain nombre d'huiles essentielles qui doivent leur arome aux éthers du linalol qu'elles renferment.

L'*essence de bergamote* est celle dont le parfum se rapproche le plus de celui de l'acétate de linalyle, élément qu'elle contient du reste à la dose d'environ 38 p. 100. Elle s'obtient par expression des zestes des fruits du *Citrus Bergamia*. Une essence de qualité inférieure et connue, dans le commerce, sous le nom de bergamote distillée, provient de la distillation des résidus de l'expression.

Les fruits tombés de l'arbre avant leur maturité fournissent également un produit de second ordre.

La présence du limonène et du dipentène au nombre des constituants de l'essence de bergamote a été démontrée par M. Wallach. MM. Tiemann et Semmler ont montré qu'elle renferme surtout du linalol à l'état libre et à l'état d'éther acétique. Enfin, M. Pomeranz a étudié le stéaroptène contenu dans cette essence à la dose de 5-6 p. 100 et montré qu'il répond à la formule



$$C^{11}H^{5}O^{3}\,(OCH^{3})$$

Le poids spécifique est susceptible de donner des indications sur l'état de pureté d'un produit. Il ne varie, en effet, qu'entre des limites fort restreintes, 0,882 à 0,886.

Ajoutons que les huiles grasses, l'essence de cèdre, le baume de gurjum, augmentent la densité de l'essence de bergamote, tandis que les essences de térébenthine, de citron, d'orange, de bergamote distillée la réduisent.

Le pouvoir rotatoire est généralement compris entre $+ 1°30$ et $+ 4°$ pour un tube de 20 millimètres (l'intensité de la coloration de l'essence ne permet point l'emploi des tubes de 100 millimètres). Ces nombres sont augmentés par l'addition d'essences de citron, d'orange et de bergamote distillée. Au contraire, l'alcool, les huiles grasses, les essences de térébenthine et de cèdre réduisent la déviation polarimétrique.

L'essence de bergamote est, en général, soluble dans la moitié de son volume d'alcool à 80°. Un produit jouissant de cette propriété ne contient pas d'huile grasse, de térébenthine, d'essence d'orange; mais l'insolubilité partielle ne permet pas de conclure à l'adultération.

Ces déterminations étant faites, il convient de doser l'acétate de linalyle par la méthode décrite plus haut. Outre les indications relatives à la valeur d'une essence de bergamote, ce dosage renseigne sur le degré de pureté d'un produit. Il faut cependant bien remarquer que les huiles grasses ont pour effet d'augmenter les nombres fournis par la méthode de dosage des éthers par saponification. Il est donc nécessaire de s'assurer que l'essence est exempte de corps gras.

Pour cela on détermine le résidu de l'évaporation des parties volatiles de l'huile essentielle, résidu qui, dans les produits purs, varie entre 5 et 6 p. 100. On pèse 5 grammes d'essence dans une capsule tarée et on l'évapore au bain-marie jusqu'à disparition complète de l'odeur de bergamote, on pèse alors la capsule ; si le résidu dépasse 6 p. 100 de l'essence, il y a eu fraude au moyen d'huile grasse; s'il est inférieur à 5 p. 100, il y a eu addition d'essence distillée.

Une bonne essence de bergamote renferme 38 p. 100 environ d'acétate de linalyle ; nous avons rencontré des échantillons qui contenaient jusqu'à 45 p. 100 de cet éther ; leur poids spécifique était voisin de 0,886 et atteignait même 0,892, mais de semblables exemples sont fort rares.

On connaît deux espèces principales d'*essences de lavande :*

1° La lavande des Alpes (*Lavandula vera*) renfermant, comme constituants, notamment du linalol, son éther acétique, une petite quantité de butyrate de linalyle, d'autres éthers du linalol, du géraniol, enfin des proportions de pinène et de cinéol si faibles que la présence de quantités appréciables de ces deux éléments permet de conclure à l'adultération. Cette essence doit son parfum caractéristique à l'ensemble des éthers qu'elle renferme. Cette affirmation, basée sur des faits établis par M. Bertram, a donné lieu à des protestations nombreuses, mais stériles.

Il résulte d'une étude que nous avons faite sur des essences de lavande récoltées dans les Alpes et à des altitudes variables,

que les meilleurs produits renferment de 35 à 45 p. 100 d'éthers; les essences communes en contiennent moins de 33 p. 100. Au-dessous de 30 p. 100, il y a souvent fraude.

Nous avons également étudié la variation du pouvoir rotatoire et fixé, après trois années d'essais effectués sur plusieurs centaines d'échantillons, — 5° comme limite inférieure et — 7° 50′ comme limite supérieure ($l = 100$ millimètres).

Beaucoup d'essences à pouvoir rotatoire élevé ont une faible teneur en éther. Pour expliquer ce fait nous avons soumis l'essence de lavande à la saponification et nous avons constaté une augmentation du pouvoir lévogyre d'environ 2°30′. Il est donc naturel d'admettre que la faible teneur en éther des essences à pouvoir rotatoire élevé est due à une saponification partielle au cours d'une distillation défectueuse.

D'autres essences, pauvres en éther, sont douées d'un faible pouvoir rotatoire. Cela tient sans doute à la nature même du produit. Nous avons constaté, en effet, que l'essence extraite au moment où les fleurs sont bien épanouies est plus riche en éthers que celle provenant de coupes prématurées. En outre, si la plante est coupée trop loin, des fleurs le produit est de qualité inférieure, mais le rendement en essence est plus élevé. On sait, du reste, que dans les plantes appartenant à la famille des labiées l'essence se produit dans la partie végétative, principalement dans les feuilles; comme les premières transformations de la chlorophylle ne donnent lieu qu'à des hydrocarbures, il faut s'attendre à rencontrer, dans ces parties, une essence moins riche en éther que celle qui est produite par les tiges florales.

Le poids spécifique de l'essence de lavande varie entre 0,883 et 0,895. L'addition d'essences d'aspic ou de cèdre l'augmente, tandis que l'addition de térébenthine l'abaisse.

La solubilité de l'essence de lavande dans 3 volumes d'alcool à 70 p. 100 est diminuée par la présence d'essence de cèdre ou de térébenthine.

Cette dernière augmente le pouvoir lévogyre de l'essence de lavande, au contraire l'essence d'aspic le réduit.

Le dosage des éthers renseigne non seulement sur la valeur, mais encore sur l'état de pureté d'un produit. Lorsque les caractères physiques, organoleptiques, ainsi que la teneur en éther

rendent l'essence suspecte, il y a lieu, selon les cas, de rechercher la térébenthine ou l'aspic. La térébenthine abaisse le point d'ébullition de l'essence. Si l'essence de lavande commence à bouillir au-dessous de 185°, on recueille les fractions qui distillent entre 160 et 170° dans lesquelles on caractérise le pinène par le point de fusion, 102°, de son nitrosochlorure.

La présence d'une quantité appréciable de cinéol permet de conclure à l'addition d'essence d'aspic. Le cinéol est décelé, dans la fraction présumée en contenir, en utilisant la propriété que possède ce corps de donner, avec l'acide bromhydrique sec, une combinaison cristallisée $C^{10}H^{18}OHBr$ insoluble dans l'éther de pétrole.

On peut aussi employer la méthode de Hirschsohn (*Zeitschrift für Russland*, 1893, p. 49), qui consiste à ajouter de l'essence à une certaine quantité d'iodol (1) jusqu'à dissolution complète. Ce mélange, s'il contient du cinéol, abandonne des cristaux par refroidissement.

M. Bertram (*Archiv der Ph.* (3), 235, p. 578) a récemment montré que cette combinaison répond à la formule



$$C^4I^4AzHC^{10}H^{18}O.$$

La réaction de Hirschsohn est moins sensible que la précédente.

2° L'essence de lavande anglaise, ou lavande mitcham, renferme d'après MM. Tiemann et Semmler, du limonène, du cinéol, un sesquiterpène, du linalol et environ 10 p. 100 d'éther acétique de cet alcool. Ce produit est quelquefois plus apprécié que l'essence française bien que renfermant moins d'éther que cette dernière ; il n'y a qu'une contradiction apparente entre ce fait et celui de la proportionnalité de la valeur d'une essence de lavande à sa teneur en éther, puisque nous nous trouvons en présence d'une espèce ayant une composition chimique tout à fait différente.

Nous avons étudié une essence de lavande d'origine espagnole dont les propriétés diffèrent de celles du produit français. Son poids spécifique est plus élevé, elle est dextrogyre et ne renferme que 3-4 p. 100 d'éther, à côté de 40-50 p. 100 d'alcools libres parmi lesquels le bornéol (E. Charabot, *loc. cit.*).

(1) Iodol = tétraiodopyrrol = C^4I^4AzH.

Nous n'insisterons par sur les autres essences de ce groupe. Ajoutons cependant que MM. J. Dupont et Guerlain (*C. R.*, t. CXXIV, p. 300) ont montré que l'essence de basilic indigène renferme 60 p. 100 de linalol et de l'estragol (isoanéthol).

3° Géraniol.

L'histoire du géraniol ayant été, de la part de M. J. Dupont, l'objet d'un article fort documenté, publié dans l'un des derniers numéros des *Actualités chimiques* (1), nous n'aurons rien à ajouter à ce sujet. Nous passons donc immédiatement à l'étude sommaire des huiles essentielles dans lesquelles le géraniol joue, quantitativement, le premier rôle.

L'*essence de palma rosa* renferme près de 90 p. 100 de géraniol dont 7-10 p. 100 environ à l'état d'éthers acétique et caproïque.

L'*essence de geranium* provient de Grasse, d'Algérie, d'Espagne et de la Réunion.

L'essence africaine a une densité variant entre 0,890 et 0,899; son pouvoir rotatoire est voisin de — 10° (l = 100 millimètres); elle renferme 22 à 26 p. 100 d'éthers calculés en tiglate de géranyle et 62-75 p. 100 de géraniol total.

L'essence d'Espagne possède la même densité et le même pouvoir rotatoire. Elle contient environ 80 p. 100 de géraniol total et 24 p. 100 d'éthers exprimés en tiglate de géranyle.

L'essence de la Réunion renferme 79 à 84 p. 100 de géraniol total et 31-34 p. 100 de tiglate de géranyle.

Dans les essences de pélargonium, le géraniol est accompagné de citronellol auquel on attribuait, avant même de l'avoir isolé à l'état de pureté, des caractères organoleptiques qu'il ne possède point.

Nous avons constaté que les parties de l'essence de géranium les plus volatiles à la vapeur d'eau ont un parfum plus suave que l'essence elle-même. Ces parties sont très fortement lévogyres et leur pouvoir rotatoire subit, par la saponification des éthers, une réduction très grande. Au contraire, le pouvoir rotatoire des parties les moins volatiles diminue très peu lorsqu'on saponifie les éthers qu'elles renferment. L'odeur de ces parties est commune.

Il existe donc dans les essences de pélargonium un éther

(1) J. Dupont. *Actualités chimiques*, 1896, p. 314.

lévogyre, sans doute un éther du citronellol, jouant un rôle considérable au point de vue du parfum (1).

La saponification n'a fait subir aucune variation du pouvoir rotatoire à l'essence de palma rosa.

Les *essences de rose* renferment une grande proportion de géraniol et de citronellol en même temps qu'un stéaroptène constitué par deux hydrocarbures fondant : l'un à 39°, l'autre à 24° suivant MM. J. Dupont et Guerlain (40-41°, et 22° selon M. Bertram).

MM. Dupont et Guerlain (*C. R.*, t. CXXIII, p. 700) ont montré que l'essence de rose de Grasse contient en outre un éther d'un acide non saturé. L'étude de l'eau de rose a donné, à MM. E. Charabot et G. Chiris (*C. R.*, t. CXXIII, p. 752), des résultats qui corroborent ce fait.

Dans l'*essence de citronelle* (andropogon nardus), on rencontre à côté du géraniol le citronellal, aldéhyde correspondante au citronellol, de la méthylhepténone, du bornéol et des terpènes.

Une bonne essence de citronelle renferme 60 p. 100 environ de géraniol. Elle est soluble dans 10 parties d'alcool à 80° lorsqu'elle est pure.

4° Menthol $C^{10}H^{20}O$.

Cet alcool se trouve dans les essences de menthe poivrée partie à l'état libre, partie à l'état d'éthers composés. C'est un corps solide fondant à 42° et bouillant à 212°. On l'extrait généralement de l'essence de menthe du Japon, la seule qui, en raison de son bas prix, puisse se prêter à la dementholisation.

Le dosage du menthol s'opère comme dans le cas général. La menthone est transformée en menthol par hydrogénation au moyen du sodium, en solution alcoolique. Sur le produit ainsi obtenu, on dose le menthol ; la différence des deux teneurs en menthol trouvées correspond à la menthone que renferme l'essence.

Les éléments caractéristiques des diverses essences de menthe sont le menthol libre et combiné et la menthone. Mais ces éléments ne sont pas les seuls facteurs dont on doive tenir compte dans l'estimation d'une essence de menthe, puisque celle du

(1) E. Charabot. *Bull. Soc. chim.* [3], t. XVII, p. 489.

Japon, qui est la plus riche en menthol est la moins appréciée. Il faut surtout considérer la provenance du produit. L'essence de menthe du Japon contient sans doute un élément jouant un rôle négatif au point de vue du parfum.

La partie alcoolique des essences les plus fines ne se solidifie pas complètement par refroidissement, il semble y exister un ou plusieurs menthols isomériques liquides, à basse température.

Nous sortirions des limites de notre sujet si nous nous étendions sur chacune des diverses variétés d'essence de menthe, nous résumerons simplement leurs caractères essentiels dans le tableau suivant :

	DÉVIATION $l = 100$ mm.	POIDS spécifique.	Éthers du menthol.	MENTHOL total.	Menthone.
Menthe américaine . .	— 25 à — 33°	0,910-0,920	4-15 o/o	45-60 o/o	12,3 o/o
Menthe anglaise. . . .	— 22 à — 31°	0,900-0,910	4-8 o/o	58-67 o/o	(1)
Menthe japonaise . . .	— 26 à — 37°	0,895-0,905	3-7 o/o	60-77 o/o	

(1) MM. Power et Kleber, qui ont étudié les essences de menthe, n'ont dosé la menthone que dans les produits américains.

Nous avons analysé l'essence de menthe de Grasse, qui est la plus recherchée, et nous sommes arrivé aux résultats suivants :

DÉVIATION $l = 100$ mm.	POIDS spécifique	ÉTHERS	MENTHOL total
Voisine de — 7°	0,918-0,922	9-10 o/o	45-50 o/o

La différence entre l'essence française et les autres essences réside, comme on le voit, dans les constantes physiques.

Nous avons dû, au cours de ce travail, glisser sur bien des points importants de l'histoire des essences dont nous avons eu à nous occuper ; les recherches effectuées ces dernières années sont trop nombreuses pour qu'il soit possible de les comprendre toutes dans les limites d'un article. Nous avons tenu simplement à étudier, dans leurs grandes lignes, les principales méthodes d'extraction des alcools terpéniques et à montrer le rôle que jouent ces éléments à l'état libre et surtout à l'état d'éthers composés, au point de vue de la suavité du parfum d'un groupe particulier d'huiles essentielles.

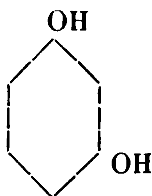
EMPLOI DE LA DIAMIDORÉSORCINE

COMME RÉVÉLATEUR PHOTOGRAPHIQUE

PAR

MM. LUMIÈRE Frères et SEYEWETZ

On sait que par suite de la position méta de ses oxhydriles, la résorcine :



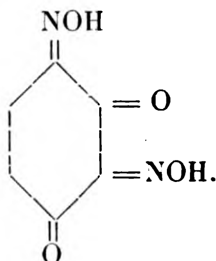
est le seul des dioxybenzènes ne possédant pas la propriété de révéler l'image latente photographique.

Si l'on introduit dans ce corps deux groupes amidogènes dans des positions respectivement voisines des oxhydriles, on obtient une substance qui possédant plusieurs fois la fonction développatrice doit, *a priori*, jouir de propriétés révélatrices énergiques pouvant se manifester sans la présence d'alcali.

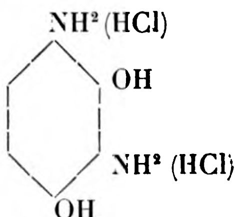
Nous avons pu préparer ce corps et l'isoler soit à l'état de chlorhydrate pur, soit à l'état de base, par réduction de la diquinonedioxime (dinitrosorésorcine) ou *chlorine* (1) du commerce obtenue par l'action du nitrite de sodium et de l'acide chlorhydrique sur la résorcine. Cette substance qui peut être préparée

(1) Durand, Huguenin et C°, à Bâle (Suisse).

avec des rendements théoriques, possède d'après Kostanecki (1) la constitution suivante :

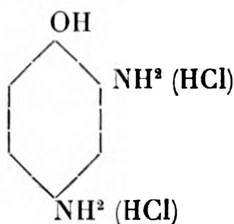


Elle donne par réduction le dérivé diamidé correspondant qu'on isole à l'état de chlorhydrate, sous forme de fines aiguilles blanches très solubles dans l'eau qui répondent à la formule :



L'expérience vérifie entièrement les prévisions qui peuvent être déduites, *a priori*, de la constitution de ce corps qui est bien, en effet, un développateur énergique fonctionnant sans l'addition d'alcali.

A cause des propriétés développatrices intéressantes que présente cette substance, nous l'avons soumise à une étude complète. Nous avons en outre comparé ses propriétés à celles de l'*orthoparadiamidophénol* (*chlorhydrate*) :



qui est actuellement le seul développateur fonctionnant sans alcali qui ait trouvé emploi dans la pratique et dont les pré-

(1) Kostanecki. *Soc. Ind. Mulhouse*, 28 décembre 1887, t. LVIII, p. 528.

cieuses qualités révélatrices ont si largement généralisé l'emploi aujourd'hui.

Révélateur normal.

Il résulte d'essais comparatifs effectués en faisant varier méthodiquement la proportion de sulfite d'une part et celle de diamidorésorcine d'autre part, que la formule du développateur normal donnant les meilleurs résultats est la suivante :

Eau	100	grammes.
Sulfite de soude anhydre.	3	—
Diamidorésorcine (chlorhydrate).	1	—

Les clichés obtenus sont très doux, les demi-teintes en sont bien graduées, les noirs intenses et les épreuves obtenues présentent de grandes analogies avec celles que donne dans des conditions analogues le chlorhydrate de diamidophénol.

Influence de la quantité de diamidorésorcine.

En augmentant peu à peu la proportion de diamidorésorcine contenue dans le développateur normal ci-dessus, on constate que le pouvoir réducteur décroît peu à peu avec la quantité de réducteur introduit et de plus l'image devient de moins en moins vigoureuse. On obtient les mêmes effets, en diminuant progressivement la quantité de diamidorésorcine.

Influence de la quantité de sulfite de soude.

En augmentant peu à peu la proportion de sulfite dans le développateur normal, le pouvoir réducteur croît progressivement jusqu'à une teneur en sulfite de 10 grammes. Au-dessus de cette quantité, l'augmentation n'est plus sensible et on obtient du voile.

On peut donc accroître l'énergie du révélateur normal par addition de sulfite de soude anhydre au développateur normal et la diminuer en augmentant la teneur en diamidorésorcine. On obtient, comme on le sait, des résultats analogues avec le développateur au diamidophénol.

Influence des alcalis.

Les alcalis ajoutés en petite quantité augmentent également la rapidité du développement, mais sans que le pouvoir réduc-

teur croisse sensiblement. Cette augmentation n'a lieu que jusqu'à une teneur maximum de 8 centimètres cubes de solution de carbonate de soude à 10 p. 100 pour 100 centimètres cubes du développateur normal. Au-dessus de cette teneur on obtient du voile et l'image décroît en intensité.

Action des acides.

Les acides retardent le développement et peuvent même l'empêcher complètement, mais ils ne permettent pas de corriger la surexposition.

En résumé, les acides et les alcalis agissent sur la diamidorésorcine à peu près de la même façon que sur le diamidophénol.

Action du bromure de potassium.

Le bromure de potassium agit d'une façon assez marquée sur ce révélateur, beaucoup plus que sur le chlorhydrate de diamidophénol et cette propriété permet dans une certaine mesure de corriger la surexposition. On obtient déjà un effet marqué avec 1 centimètre cube de solution à 10 p. 100 de bromure pour 100 centimètres cubes de développateur normal. L'effet obtenu s'accentue rapidement depuis la teneur de 1 centimètre cube jusqu'à 5 centimètres cubes de solution à 10 p. 100 de bromure. C'est là un avantage assez appréciable que présente ce révélateur sur le chlorhydrate de diamidophénol.

Il est assez curieux de constater l'action du bromure sur ce révélateur, car rien ne la faisait prévoir *a priori*, et il est difficile d'expliquer théoriquement pourquoi le bromure agit plus efficacement sur ce révélateur que sur le chlorhydrate de diamidophénol.

Conservation des solutions. — Les solutions s'altèrent lentement. Après huit jours, le pouvoir réducteur a notablement diminué, mais il est encore possible de développer un cliché. Avec le chlorhydrate de diamidophénol, l'altération des solutions est notablement plus rapide.

Emploi de la base libre. — En saturant une solution concentrée de chlorhydrate de diamidorésorcine par du sulfite de soude jusqu'à ce qu'il reste un excès non dissous de ce corps, il se dépose au bout de quelque temps au sein du liquide des

cristaux en paillettes blanches fondant en se décomposant vers 160°, qui forment bientôt dans la masse liquide une bouillie cristalline.

Ces cristaux, que nous avons reconnus être de la base libre, sont solubles dans l'eau. Ils développent lentement en solution aqueuse, mais en présence du sulfite leur action révélatrice est beaucoup plus grande. Elle n'est néanmoins guère plus énergique que celle du chlorhydrate. Au bout de peu de temps la base s'altère et noircit au contact de l'air. Elle n'est donc pas pratiquement utilisable à cause de cette altérabilité.

Nota. — Il est fort probable que lorsqu'on utilise comme révélateur ces chlorhydrates de polyamines en présence de sulfite, c'est la base et non le chlorhydrate qui agit comme révélateur, le sulfite étant toujours en quantité plus que suffisante pour décomposer le chlorhydrate. Du reste ces chlorhydrates non additionnés de sulfite ne développent pas.

Conclusions. — En résumé, le chlorhydrate de diamidorésorcine présente toutes les qualités qui font tant apprécier le chlorhydrate de diamidophénol : pouvoir réducteur énergique se manifestant en l'absence d'alcali, grande solubilité dans l'eau, douceur des clichés développés, harmonieuse gradation des demi-teintes, etc. Le seul avantage réel qu'il possède sur lui est sa sensibilité à l'action du bromure qui permet de corriger dans une certaine mesure la surexposition, ce qui ne peut être réalisé avec cette substance dans le cas du diamidophénol.

En outre, il est intéressant de constater, au point de vue purement théorique, que l'introduction dans le diamidophénol de cet oxhydrile entre deux amidogènes, ne modifie pas sensiblement le pouvoir développateur de la substance, et, bien qu'augmentant notablement son caractère acide, la quantité de sulfite nécessaire pour le développateur normal est sensiblement la même qu'avec le chlorhydrate de diamidophénol. Ce fait tendrait donc à justifier l'hypothèse que nous avons émise plus haut sur la façon dont agit le sulfite sur ces développateurs pouvant réduire l'image latente sans l'emploi d'alcali.

SUR LES PROPRIÉTÉS RÉVÉLATRICES

DU TRIAMIDOPHÉNOL
(1, 2, 4, 6)

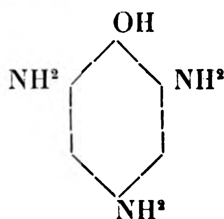
ET DE LA TRIAMIDORÉSORCINE
(1, 2, 3, 4, 5)

PAR MM. LUMIÈRE FRÈRES ET SEYEWETZ

Dans une précédente note (1) nous avons décrit les propriétés révélatrices du chlorhydrate de diamidorésorcine et montré les nombreuses analogies que présente ce développateur avec le chlorhydrate de diamidophénol, révélateur fort apprécié aujourd'hui, comme on le sait, en photographie, à cause de sa remarquable propriété de pouvoir être utilisé dans le développement sans employer l'alcali, mais simplement en présence du sulfite de soude.

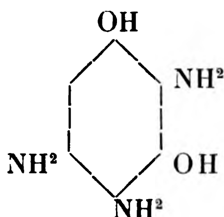
Dans le but d'obtenir des révélateurs susceptibles d'être utilisés non seulement sans addition d'alcali, mais aussi en supprimant tout corps à réaction alcaline, même faible, comme le sulfite de soude, nous avons expérimenté des phénols triamidés préparés à partir de dérivés nitrés d'un prix suffisamment bas pour pouvoir donner naissance, le cas échéant, à des révélateurs commerciaux.

Dans cet ordre d'idées, le *triamidophénol* (1, 2, 4, 6) :



(1) *Actualités chimiques*, 1897, p. 299.

obtenu par réduction de l'*acide picrique* (1) et la *triamidorésorcine* (1, 2, 3, 4, 5) préparée en réduisant la *trinitrorésorcine* correspondante :



nous ont paru, *à priori*, les plus intéressants. Les résultats que nous avons obtenus avec ces deux corps sont absolument comparables, et la présence d'un oxhydrile de plus dans le triamidophénol, n'a pas eu une influence plus appréciable sur l'énergie du révélateur que dans la diamidorésorcine comparée au diamidophénol.

Ces deux substances, utilisées en simple solution aqueuse, permettent bien de faire apparaître très faiblement l'image latente mais d'une façon beaucoup trop insuffisante pour que ce mode de développement puisse être utilisé pratiquement. Une addition faible de sulfite de soude notablement inférieure à celle nécessaire avec la diamidorésorcine, provoque aussitôt une réduction notable qui est accompagnée d'un voile assez intense dès que la teneur en sulfite atteint 3 grammes pour 100 d'eau renfermant 1 gramme de chlorhydrate de dérivé triamidé.

La teneur normale en sulfite dans un révélateur comme celui-ci, si l'on ne veut pas obtenir de voile est de 1 gr. 5 pour 100 environ. Ces corps sont donc très sensibles à l'action du sulfite et dans les premiers moments du développement la réduction est très énergique, mais elle cesse bientôt et quelle que soit la durée de l'opération ainsi que les proportions relatives de sulfite et de réducteur, l'intensité de l'image n'augmente pas sensiblement. Dans tous les cas, on obtient des clichés faibles, sans gradation dans les demi-teintes dont les qualités sont très nota-

(1) M. A Rollin signale dans l'*Echo photographique* (février 1897), le chlorhydrate de triamidophénol comme une nouvelle substance capable de révéler l'image latente, sans addition d'alcali ; or l'emploi de ce révélateur a été breveté en France par MM. Lumière en 1891, et ses propriétés de développer l'image latente sans addition d'alcali, signalées dans leur brochure sur les développateurs organiques en photographie, page 79 (Gauthier-Villars, Paris, 1893).

blement inférieures à ceux développés avec le diamidophénol ou la diamidorésorcine.

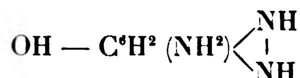
Il faut, peut-être, chercher la cause du phénomène précédent dans la formation de produits d'oxydation imidés solubles qui prennent naissance au fur et à mesure que le développement a lieu et qui produiraient sur l'image latente une action inverse de celle du révélateur.

Cette action est fort probablement analogue à celle observée dans l'emploi de certains révélateurs minéraux, tels que chlorure cuivreux. Ce composé serait, en effet, un développateur énergique, s'il était possible d'éliminer le chlorure cuivrique qui prend naissance pendant le développement et exerce sur l'image latente un effet inverse de celui produit par le sel cuivreux.

Pour vérifier expérimentalement cette hypothèse nous avons préparé ces dérivés imidés en faisant réagir le perchlorure de fer, respectivement sur les chlorhydrates de triamidophénol et de triamidorésorcine.

On a isolé après purification.

Les chlorhydrates d'amidodiimidophénol :



et d'amidodiimidorésorcine :



Ces deux corps sont peu solubles dans l'eau, ils donnent le premier une solution bleue, le deuxième une solution brun rouge.

Ajoutés dans un développateur normal au diamidophénol, même en petite quantité, ils donnent lieu aux mêmes phénomènes que ceux observés dans l'emploi des dérivés triamidés cités plus haut.

Conclusions. — En résumé, on voit donc que les chlorhydrates de triamidophénol (1, 2, 4, 6) et de triamidorésorcine (1, 2, 3, 4, 5) ne présentent pas d'intérêt comme révélateurs, pour les raisons que nous venons d'indiquer, bien que leur constitution, surtout celle de la triamidorésorcine, fasse prévoir, *a priori*, pour ces corps un pouvoir développateur considérable.

SOMMAIRES

Bulletin de la Société chimique de Paris.

5 *juin* 1897. — CAUSSE (H.) : Action de l'hydrate de chloral sur la phénylhydrazine. Diphénylglyoxanol et ses dérivés. — LÉGER (E.) : Sur une réaction permettant de distinguer facilement le naphtol α du naphtol β. — MOUREU (Ch.) : Sur le camphre monobromé. — PETIT (A.) et M. POLONOVSKI : Sur deux nouveaux alcaloïdes isolés d'une espèce de jaborandi. — PETIT (A.) et M. POLONOVSKI : Contribution à l'étude de la pilocarpine et de la polycarpidine. — WINTER (J.) : Remarques concernant le point de congélation du lait. — 20 *juin* 1897. — AGUIAR (Alberto d') et WINCESLAU DA SILVA : Sur la recherche des colorants jaunes de la houille dans les vins blancs contenant du caramel. — BARBIER (Ph.) et G. LÉSER : Sur le licarhodol droit. — BARILLOT (Ernest) : Sur la rectification industrielle des produits organiques. — BAUDE (S.) et A. REYCHLER : Sur quelques dérivés du pipéronal. — BERTRAND (Gab.) : Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase. — DUPONT (François) : Lumière jaune pour polarimètre. — FREUNDLER (P.) : Sur la décomposition des pyromucates alcalino-terreux par la chaleur. — ID. : Sur la préparation du furfurane. — ID. : Sur le carbure C^3H^4, produit secondaire de la décomposition du pyromucate de baryum. — GENVRESSE (P.) : Sur un isomère du disulfure de diphénylène. — JAY (H.) : Sur le dosage de la crème de tartre dans les vins. — LAUTH (Charles) : Sur les amidines amidées. — LE CHATELIER (H.) : Sur le borate de lithine. — LÉVY (Albert) et Félix MARBOUTIN : Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer. — SENDERENS (J.-B.) : Précipitation du chlorure cuivrique par l'aluminium. — Réponse aux remarques de M. Tommasi. — TASSILLY : Sels basiques de cadmium. — ID. : Sur quelques propriétés de la caféine. — 5 *juillet* 1897. — BULLIER (L.-M.) : Etudes sur les applications de l'acétylène à l'éclairage. — HÉBERT (Alex.) et F. HEIM : Recherches sur les principes actifs de quelques aroïdées. — MOISSAN (H.) et J. DEWAR : Sur la liquéfaction du fluor. — PRUD'HOMME (Maurice) : Nouveaux modes de transformation des paranitrodiaminotriphénylméthanes en fuchsines ou en bases des fuchsines correspondantes. — TARDY (E.) : Sur l'essence de fenouil amer. — BOURCEAU (de Tours) : Un nouveau réactif des albumines urinaires. — BOURQUELOT (Em.) : Sur quelques propriétés du carmin d'indigo qui le rapprochent des ferments oxydants naturels. — Id. : Remarques sur les matières oxydantes que l'on peut rencontrer chez les êtres vivants. — CAMUS (L.) : Action de la lumière sur l'oxydation des matières colorantes du sérum sanguin. — CHANTEMESSE : Sur la toxine typhoïde soluble. — DELEZENNE (C.). De l'action du sérum d'anguille sur la coagulation du sang. Formation d'une substance anticoagulante par circulation artificielle de sérum d'anguille à travers le foie. — 20 *juillet* 1897 : CHUARD (E.) : Sur les produits de décomposition du carbure de calcium par l'eau. — HÉBERT (Alex.) et TRUFFAUT (G.) : Etude chimique sur la dégénérescence des Cattleya. — LESCŒUR (H.) : Sur le dosage alcalimétrique des métaux. Dosage du mercure. — MONNET (P.) et J. KŒTSCHET : Les saccharéïnes, nouvelles matières colorantes dérivées de la sul-

fimide benzoïque (saccharine). — PETIT (A.) et M. POLONOVSKI : De l'isomérie de la pilocarpidine avec la pilocarpine. — VILLIERS (A.) : Sur un procédé d'oxydation et de chloruration. — ID. : Destruction des matières organiques en toxicologie. — VITTENET (H.) : Sur une action oxydante du camphre α-monochloré. — WYROUBOFF et VERNEUIL : Sur la purification et le poids atomique du cérium.

Bulletin de la Société d'encouragement.

Juin 1897 (n° 6). — M. GRENET : Recherches expérimentales sur les verres, exécutées sous le patronage du Comité des arts chimiques. — LINDET : Revue des perfectionnements apportés récemment à l'industrie sucrière. — MICHAELIS (Dr W.) G. R. : Résistance du ciment à l'eau de mer. — MOISSAN et DEWAR : Liquéfaction du fluor. — FITZ GÉRARLD (V. Delahaye) : Electrochimie. — La fabrication du carborundum aux États-Unis. — OSMOND (F.) : Sur les alliages du groupe argent cuivre.

L'Eclairage électrique.

3 *juillet* 1897. — ARTH (G.) : Analyse électrolytique : dosage du plomb.

Le Génie civil.

5 *juin* 1997. — G. LAVERGNE : L'industrie du cuivre en Russie. — 19 *juin* 1897. — DAMOUR (E.) et WATON (M.) : Etude théorique et pratique de la production et de l'utilisation industrielle de la chaux. L'acier au nickel. — 26 *juin*. — Rossi (A.) : Le titane et ses composés ; traitement des minerais titanifères au haut fourneau.

Journal de Pharmacie et de Chimie

N° 9. 1er *mai*. — BÉHAL (A.) et FRANÇOIS : Essai du chloroforme. — NICLOUX : Dosage de l'alcool et de la glycérine. — HUGOUNENQ (L.) : Albuminosurie. — MALLAT (A.) : Note sur les urines acétoniques. — PETIT (A). et POLONOWSKY : Etude de la pilocarpine et de la pilocarpidine. — PERROT (E.) : Les études pharmaceutiques à l'étranger. — N° 10. 15 *mai*. — BOURQUELOT (E.) : Les matières oxydantes qu'on peut rencontrer chez les êtres vivants. — PERROT (E.) : Les études pharmaceutiques à l'étranger. — PETIT (A.) et POLONOWSKY : Etude de la pilocarpine et de la pilocarpidine. — DEBUCHY : Préparation des emplâtres et des sparadraps médicamenteux. — N° 11. 1er *juin*. — PRUNIER (L.) : Préparation de l'éther ordinaire. — BRUYLANTS (J.) : Composition des extraits de viande. — FRANÇOIS (M.) : Dosage de l'aldéhyde dans l'éther. — BALLAND : Marrons et châtaignes. — LÉGER (E.) : Réaction permettant de distinguer facilement le naphtol α du naphtol β. — GÉRARD (E.) : Sur une lipase extraite du penicillum glaucum.

Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux.

Juin 1897. — G. DENIGÈS : Recherche et dosage rapides de l'acide borique (préservaline) dans le lait. — ID. : Mode d'emploi du cyanure de mercure pour la stérilisation des instruments de chirurgie. — DUPOUY (R.) : Les propriétés oxydantes du noir animal mises en évidence à l'aide de la résine de gaïac. — GARRAUD (Th.) : Coefficient de partage des acides gras monobasiques, etc. — CARLES (P.) : Qu'est-ce qu'un vin piqué ?

Annales de Chimie et de Physique, t. XI.

Juin. — BERTHELOT : Chaleur de formation de l'acide cyanique et de l'urée. — BERTHELOT et ANDRÉ : Décomposition des sucres sous l'influence des acides et production de CO^2. — ID. : Recherches sur l'arabinose. — ID. : Dosage de l'acide

pyrophosphorique. — Id. : Les pyrophosphates magnésiens simples et complexes. — Id. : Transformation de l'acide pyrophosphorique. — Id. : Histoire de l'acide métaphosphorique. — Id. : Réactions exercées à froid entre l'acide phosphorique et l'éther en présence de H^2O. — Berthelot : Décomposition de H^2O^2 par l'oxyde d'Ag et par l'oxyde d'Ag ammoniacal. — Lespieau (R.) : Les épidibromhydrines et les composés propargyliques.

Revue de chimie industrielle.

Juin 1897. — Clouet (A.) : Les chromites de fer. — Andréoli (E.) : L'ozone : Sa production commerciale et ses applications industrielles. — Hummmel (J.-J.) : Teinture des tissus (*suite*). — Aglot (E.) : Deuxième Congrès de chimie appliquée : étude sur le dosage des tanins en général.

Revue de Physique et de Chimie.

10 *juin* 1897. — Collot (G.) : L'industrie de la nitroglycérine. — Barillot (E.) : Examen des créosotes.

L'Electricien.

5 *juin* 1897. — Charry (G.) : Préparation électrolytique des oxydes hydratés et des sulfures métalliques. — 19 *juin* 1897. — Lefèvre (Julien) : Application de l'électrochimie à la chimie organique. — 26 *juin*. — Delahaye (Ph.) : La fabrication du carborundum aux États-Unis.

Revue générale des matières colorantes.

Juillet 1897. — Lefèvre : La chimie organique et l'industrie des couleurs. — Gnehm et Bænziger : Charge de la soie. — Prud'homme : Noir d'aniline enluminé. — Berger : Emploi des matières colorantes organiques en papeterie. — Sansone : Points intéressants de la teinture et impression du coton. — Kœchlin et Lefèvre : Nouvelles couleurs. — Green : Rouge paranitraniline sur coton mercerisé. — Schlumberger : Métallisation des tissus gaufrés. — Gros-Renaud : Des mordants dans la teinture et l'impression. — Dubosc : Rouge paranitraniline et l'électrolyse. — Scheurer : Les prédécesseurs de Chevreul.

Annalen der Chemie (Liebig) (Leipzig), vol. CCXCVI (2e partie).

Zincke (Th.) : Sur l'action du chlore sur l'*o* amido-phénol et l'*o* phénylène diamine. — Bergmann (Fr.) et Francke (Br.) : Sur l'action du chlore sur l'o-amido-p-cresol et l'*o* toluylènediamine. — Prenntzell (W.) : Sur l'action du chlore sur le trichloro-*o*-diamidotoluol. — Francke (Br.) : Sur l'action du chlore sur l'*o* amidoxy-*m*-xylol et l'*o* diamido-*m* xylol. — Hodes (Fr.) : Sur l'action du chlore sur l'*o* diamidopseudocumol. Biltz (Heinrich) : Ethanes phénylés et dérivés éthyléniques.

Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin).

No 7, 1897. — Messinger (Carl) : Sur le séléno-arseniate. — Id. : Sur le sodium thiosélénide. — Szarvasy (Emerich) : Sur le méthylate de magnésium. — Gabriel (S.) et Eschenbach (G.) : Sur la dibromodiéthylamine. — Sœderbaum (H.-G.) : Sur l'action de l'acétylène sur les sels de cuivre. — Brühl (J.-W.) : Sur la nitrosamine acylée ; essai sur la question des diazo. — Ruhemann (S.) : Sur la formation de la pyrimidone. — Mylius (F.) et Funk (R.) : Sur l'hydrate de cadmium. — Pinkow (J.) : Essai sur la non-différence des nitramines et des nitrosamines aromatiques. — Busch (M.) et Ridder (Herm.) : Sur l'action de l'aldéhyde sur la thiosemicarbazide. — Conrad (M.) : Sur les divers dérivés de l'éther monobromodiméthylacé-

tacétique. — Id. : Synthèse de l'acide δ-diméthyllévulinique. — Weinland (R.-F.) et Lauenstein (O.) : Sur les fluoroxyiodates. — Paal (C.) et Lowitsch (Leop.) : Sur l'acide benzylsulfaminique et le dérivé de l'acide benzylsulfonitrosaminique. — Paal (C.) et Deybeck (S.) : Sur les dérivés de l'acide *p*-tolylsulfonitrosaminique. — Lachmann (Arthur) : L'action du zinc-éthyle sur le chloro-iodure de phényle. — Lehmkuhl (J.-N.) : Synthèse de la 3-isopropylisoquinoléine et de la 3-butylalisoquinoléine. — Jeffreys (Elizabeth) : Sur la préparation des amines supérieures de la série aliphatique ; pentadécylamine. — Sœderbaum (H.-G.) : Sur l'acétylène comme réactif quantitatif. — Raikow (P.-N.) : Sur la condensation de l'acétone par la chaleur avec le chlorure de zinc en excès. — N° 8. — Knorr (Ludwig) : Sur l'amidoéthylalcool (1-2 éthanolamine). — Id. : Sur la diéthanolamine. — Id. : Sur la triéthanolamine. — Id. : Sur l'addition de l'iodure de méthyle à la méthylquinaldone. — Id. et Raabe (Paul) : Sur un produit d'addition de la méthylquinaldone avec le chlorure de benzoyle. — Knorr (Ludwig) : Sur la conduite des éthers composés du carbostyrile et de l'α-oxy-γ-lépidine envers les alkyles halogénés. — Id. : Notice sur l'addition de l'iodure de méthyle à la nitrosodiméthyalaniline. — Id. et Fertig (Eduard) : Sur la conduite de l'α-phényl-γ-méthoxyquinoline envers l'iodure de méthyle. — Drude (P.) : Nouvelle étude physique pour la détermination de la constitution. — Zaleski (J.) : Sur l'absence d'argon dans la matière colorante du sang. — Meyer (Richard) et Conzetti (Alfred) : Sur la 3-6-dioxyxanthone. — Markownikoff (W.) : Sur quelques nouveaux éléments du naphte du Caucase. — Bulow (Carl) et Mann (Eugen) : Sur l'*o*-nitro-*p*-phénylolendiamine. — Auwers (K.) et Röhrig (H.) : Sur quelques nouveaux corps oxyazoïques dérivés de la triphèndioxyazine. — Lschweiler (Wilhelm) : Sur la constitution de l'amide acide. — Michaelis (A.) et Becker (Th.) : Sur la constitution de l'acide phosphoreux. — Michaelis (A.) et Graentz (P.) : Sur le dérivé thionylique de la diamine aliphatique. — Arnold (A.) : Sur la connaissance de l'acétonhydrazone de l'hydrazine aromatique. — Asher (Th.) : Sur quelques dérivés de 1-phényl-3-5-pyrazolidone et sur la 1-p-tolyl-3-5-pyrazolidone. — Gosio (B.) : Sur la question de savoir comment agissent les tapisseries à contenus arsenicaux. — Emmerling (O.) : Remarques au travail précédent de M. Gosio. — Lepel (F. von) : L'oxydation de l'azote par l'étincelle électrique et l'arc électrique. — Reissert (Arnold) : Action de l'éther oxalique et de l'éthylate de sodium sur le nitrotoluol ; synthèse des acides phénylpyruviques nitrés. — Darnell-Granger (J.) : Sur la synthèse de la pipéridine et de ses homologues β-alkylés. — Id. : Séparation de la β-propylpipéridine synthétique en ses composants actifs. — Lutter (Eduard) : Sur la connaissance des composés *m*-nitrobenzyliques. — Jannasch (P.) et Henbach (W.) : Sur l'action du sodium sur les dibromomésitylène. — N° 9. Friedlænder (P.) et Neudorfer (J.) : Sur l'acétocoumarone et quelques-uns de ses produits de condensation. — Ruhemann (S.) : Sur l'action de l'hydroxylamine sur l'éther dicarboxyglutaconique. — Fireman (Peter) : Sur l'action de quelques éthers sur l'iodure de phosphonium. — Herbert (N.) et Coy (Mc) : Sur l'action du chlorure d'aluminium sur le chlorure de carbodiphenylimide. — Wallach (O.) : Sur les produits de condensation des acétones cycliques. — Rupe (Hans) : Sur quelques dérivés de l'acide anthranilique. — Id. et Usetcka (John) : Sur les composés de la phénylhydrazine non symétrique. — Salzer (Théod.) : Les sels norhémipiniques et ma théorie de l'eau des cristaux. — Henrich (F.) : Sur les dérivés de l'amidoorcine et de la méthylamidoorcine. — Buchner (Ed.) : Fermentation alcoolique sans cellules de levure. — Liebermann (C.) et Giesel (F.) : Notice sur l'hydrate de Cuskhygrine. — Graebe (C.) et Blumenfeld (S.) : Sur quelques dérivés de l'anthraquinone et de l'anthracène. — Nietzki (R.) et Knapp (Th.) : Sur quelques dérivés de la dioxynaphtaline. — Gabriel (S.) et Eschenbach (G.) : Préparation de l'allylamine. — Id. : Sur la connaissance des dérivés de l'acétophénone. — Kippenberg (Heinrich) : Sur quelques amido-alcools aromatiques et leurs dérivés. — Id. : Contribution à la connaissance des phénepenthiazol. — Hirsch (B.) : Sur la

connaissance du chlorure de diazonium halogéné. — HANTZSCH (A.) : Sur le chlorure de diazonium acide. — SCHIFF (Robert) et VICIANI (G.) : Observations sur l'isoxalone.

Electrochemische Zeitschrift (Berlin).

Juin 1897. — MEWES (Rudolf) : Essai physico-chimique et application de la cataphorèse en médecine. — RICHARDS (Jos. W.) et THOMSON (John) : Les nouvelles déterminations de la conductibilité de l'aluminium. — DUNLOP (Owin-E.) : Application de l'électricité à la fabrication du papier. — SIEMENS et HALSKE : Sur l'application de l'électrolyse à l'obtention du blanchiment et des alcalis d'après le brevet de Carl Kellner.

Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig), vol. XXII, 4e partie.

TAMMON (G.) : Sur le coefficient de séparation et de diffusion anormale. — PALMAER (W.) : Sur le rapport entre la vitesse d'inversion et la concentration des ions d'hydrogène. — BODTKER (E.) : Sur l'influence de l'eau sur la solubilité de quelques corps à eau de cristallisation dans l'alcool et l'éther. — SCHREINEMAKERS (F.-A.-H.) : Equilibre d'un système de trois composantes. — OGG (A.) : Sur l'équilibre des solutions entre les amalgames et les électrolytes. — NERNST (W.) : Sur l'équilibre chimique, l'activité électromotrice et la séparation électrolytique des mélanges de métaux. — BAKKER (G.) : Les relations entre les lois de Boyle, Gay-Lussac, Joule, etc. — DUHEM (P.) : Les variations durables et la thermodynamique : les variations durables des systèmes qui dépendent d'une variable normale propre. — BUCHERER (A.-H.) : Force électromotrice et équilibre de distribution. Remarques à la réponse de M. Luther. — HOFF (J.-H. VAN'T) et DAWSON (H.-M.) : L'abaissement du point de fusion du chlorure de magnésium par l'addition de corps étrangers. — BEEKMANN (E.) : Sur la détermination des grandeurs moléculaires. — MEYERHOFFER (W.) : Sur quelques modifications de l'appareil de Beckmann.

The Chemical News (Londres).

21 *mai* 1897. — JENKINS (Henry-C.) et SMITH (A.) : Sur les réactions entre le plomb et les oxydes du soufre. — BREARBY et LEFFLER (R.-L.) : Estimation du carbone dans le ferro-chrome. — HANTZSCH (A.) et KAUFFMANN (A.-L.) : Contribution à l'étude de l'acide hyponitreux. — SWINTON (A.-C.-C.) : Quelques expériences avec les rayons cathodiques. — CROOKES (William) et DEWAR : La fourniture de l'eau à Londres. — RAWSON (S.-G.) : La séparation quantitative et qualitative du baryum, strontium et calcium. — 28 *mai* 1897. — RAMSAY (William) et TRAVERS (Morris-W.) : Un essai pour faire passer l'hélium ou l'argon à travers le palladium, le platine ou le fer chauffés au rouge. — BREARLEY (Harry) : Séparations avec les acétates alcalins. — HANTZSCH (A.) et KAUFMANN (A.-L.) : ID. (*suite*). — WARREN (H.-N.) : Nouvelle méthode pour l'estimation du potassium. — AGUIAR (A. d') et SILVA (W. da) : Sur la reconnaissance du jaune de naphtol S et de matières colorantes analogues dans les vins blancs et les liqueurs. — DUDLEY (C.-B.) : Quelques possibilités présentées dans l'analyse du fer et de l'acier. — 4 *juin* 1897. — BERTRAND (G.) : Sur l'intervention du manganèse dans l'oxydation produite par la laccase. — COPPOCK (John-C.) : Une nourriture des tropiques. — CHAS (R.-C.) et TICHBORNE : La dissémination des micro-organismes et la meilleure méthode de destruction des germes provenant des gaz des égouts. HANTZSCH (A.) et KAUFMANN (A.-L.) : Contribution à l'étude de l'acide hyponitreux. — DUDLEY (C.-B.) : Quelques possibilités actuelles de l'analyse du fer et de l'acier. — 11 *juin*. — MOISSAN. (H) et DEWAR (J.) : La liquéfaction du fluor. — NICLOUX et BAUDUER (L) : Distillation de mélanges très dilués d'alcool éthylique et d'eau. — RICHARDS (Joseph-W.) : Relations entre le point de fusion et les dernières chaleurs de fusion des métaux.

— CORMACK (Wm.) : Appareil de distillation par la vapeur. — BECQUEREL (Henri) : Explication de quelques expériences de G. Le Bon. — SABRAZES (J.) et RIVIÈRES (P.) : Recherches sur l'action biologique des rayons X. — SPICA (M.) : Détermination du phosphore dans les recherches médico-légales. — RIEGLER (E.) : Détermination calorimétrique de petites quantités d'acide nitreux. — CLARKE (T.-W.) : Quatrième rapport annuel du Comité sur les poids atomiques. — DUDDLEY (C.-B.) : *Id.* (*suite*). — 18 *juin* 1897. — LODGE (Oliver) et DAVIES (Benjamin) : Note sur l'influence d'un champ magnétique sur la fréquence de la radiation. — MASON (W.-P.) : Problèmes sanitaires en rapport avec la fourniture municipale des eaux. — NOYES (A.-A.) et GOODWIN (H.-M.) : La viscosité de la vapeur du mercure. — WYROUBOFF et VERNEUIL (A.) : Sur la purification du cérium. — CLARKE (T.-W.) : Quatrième rapport annuel du Comité des poids atomiques : résultats publiés en 1896. — 25 *Juin*. — CROOKES (William) : Mes diamants. — LIPP (A.) : Analyse d'une source récemment découverte. — CROOKES (William) et DEWAR : La fourniture de l'eau à Londres.

The philosophical Magazine and Journal of Science (Londres).

Juin 1897. — BECKIT-BURNIE (William) : Les propriétés thermo-électriques de quelques métaux liquides.

American chemical Journal (Baltimore).

Mai 1897. — FOLIN (Otto) : Sur les uréthanes. — ELLIOTT GILPIN : Action du perchlorure de phosphore sur l'aniline et ses sels. — WHEELER (H.-L.) et MC FARLAND (B.-W.) : Sur la préparation de l'acide métabromobenzoïque et du métabromonitrobenzène. — WHEELER (H.-L.) : Sur la non-existence de quatre méthénylphénylparatolylamidines. — MABERY (Charles-F.) et KITTELBERGER (Arthur-S.) : Recherches sur les pétroles américains ; sur la composition d'un pétrole sud-américain. — SHOBER (W.-B.) et KIEFER (H.-E.) : Action de certains alcools sur l'acide métadiazoxylènesulfonique. — BISHOP-TINGLE (J.) : Action de l'oxalate d'éthyle sur le camphre. — LACHMAN (Arthur) : La préparation du zinc-éthyle. — KASTLE (J.-H.) et BEATTY (W.-A.) : Recherche des halogènes dans les corps halogénés organiques.

Gazetta chimica italiana (Rome), fasc. 5.

1897. — CIAMICIAN (G.) et PLANCHER (G.) : Sur l'action de l'iodure d'éthyle sur l'α méthylindol (méthylacétol). — BALBIANO (L.) : Courte réponse au mémoire de L. Claisen : « Connaissance de la série du pyrazol. » — PICCINI (A.) : Sur les aluns de sesquioxyde de vanadium. — CARRARA (G.) : Sur la dissociation électrolytique de l'alcool méthylique et de l'eau. — SCHIFF (U.) et OSTROGOVICH (A.) : Uramides, uréthanes, oxaméthanes de la phénylène diamine, para et méta. — CARLINFANTI (E.) : La cryoscopie appliquée à l'analyse du lait. — ZECCHINI (F.) : Action sur le zinc et de l'acide chlorhydrique dans les dissolutions organiques. — PICCININI : Sur la triméthyloxyindoline.

Le Gérant : C. NAUD.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

Tome II. N° 10. Octobre 1897.

LES

ACTUALITÉS CHIMIQUES

REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

CHIMIE MINÉRALE

LES SULFOPHOSPHURES MÉTALLIQUES

PAR

M. FERRAND

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

La théorie des substitutions si féconde dans l'étude des composés du carbone, puisqu'elle a conduit à presque tous les travaux qui ont été faits depuis cinquante ans en chimie organique, n'a pas eu la même influence sur le développement de nos connaissances en chimie minérale. Dans ce domaine, nous ne connaissons en effet qu'un nombre assez restreint de dérivés de substitution et surtout peu de séries correspondantes. Quelques-unes sont cependant assez bien connues et je me propose de retracer ici l'histoire de l'une d'elles, celle des sulfophosphures.

On sait que le nombre des acides oxygénés du phosphore, ou mieux, que le nombre des séries de sels correspondant à ces acides est considérable; on ne connaît, en effet, pas moins de 15 séries distinctes et la théorie permet d'en prévoir un nombre encore bien plus grand. Si l'on suppose que dans tous ces sels on substitue atome à atome le soufre à l'oxygène, on obtient les séries correspondantes de sulfophosphures; pour la commodité et mieux pour respecter les analogies, nous donnerons le même nom à chacune de ces séries correspondantes, avec l'addition simplement du préfixe thio dans le cas d'un composé sulfuré. De la

sorte le thiohypophosphate correspond à l'hypophosphate ; le thioorthophosphate au phosphate et ainsi de suite.

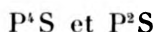
Jusqu'à présent on n'a pas préparé tous les sulfophosphures possibles; quelques séries seulement ont été étudiées, mais, chose bien intéressante, quelques-uns des termes connus n'ont pas de correspondant oxygéné quoique son existence soit possible.

Le tableau suivant montre l'état de nos connaissances dans ces deux séries :

	Oxyphosphures.	Sulfophosphures.
		PSM'
Hypophosphites	$PO^2M'^3$	
Pyrohypophosphites		$P^2S^3M'^4$
Métahypophosphites		$P^2S^2M'^2$
Phosphites	$PO^3M'^3$	$PS^3M'^3$
Pyrophosphites		$P^2S^5M'^4$
Triphosphites	$P^3O^7M'^5$	
Pentaphosphites	$P^5O^{11}M'^7$	
Hypophosphates	$P^2O^6M'^4$	$P^2S^6M'^4$
Orthophosphates	$PO^4M'^3$	$PS^4M'^3$
Pyrophosphates	$P^2O^7M'^4$	$P^2S^7M'^4$
Tétraphosphates	$P^4O^{13}M'^6$	
Décaphosphates	$P^{10}O^{31}M'^{12}$	
Métaphosphates	PO^3M'	
Dimétaphosphates	$P^2O^6M'^2$	
Trimétaphosphates	$P^3O^9M'^3$	
Tetramétaphosphates	$P^4O^{12}M'^4$	
Hexamétaphosphates	$P^6O^{18}M'^6$	

Trois méthodes différentes ont été employées pour la préparation de ces composés. La première est due à Berzelius, la seconde à M. Glatzel et la troisième à M. Friedel.

Berzelius chauffe les sulfures des métaux avec les sulfures de phosphore liquides


$$P^4S \text{ et } P^2S$$

qu'il avait préparés par union directe des deux éléments, mais qui ne sont pas des combinaisons, ainsi qu'Isambert et Schulze l'ont démontré. Berzelius ne nous donne, du reste, dans son mémoire aucune indication sur la façon dont il a opéré ; il aurait cependant été intéressant de pouvoir reprendre ses travaux avec la même méthode, car les autres n'ont pas permis d'obtenir les composés qu'il a indiqués. La préparation et l'emploi des deux sulfures

liquides sont très dangereux; ces mélanges prennent feu à l'air et détonent sous l'influence de la chaleur avec une violence inouïe et cependant Berzelius ne parle que de réactions assez vives : cela provient-il du mode opératoire, c'est ce qu'il n'est pas possible d'établir faute de renseignements précis.

Berzelius a obtenu ainsi successivement :

1° Un composé de l'argent



$$PSAg$$

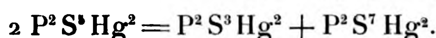
qui n'a pas de correspondant dans les sels oxygénés du phosphore, mais dont l'existence est possible ;

2° Le thiopyrohypophosphite de mercure



$$P^2S^3Hg^2$$

qui se prépare en chauffant le thiopyro[redacted]phosphite



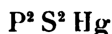
$$2\,P^2S^5Hg^2 = P^2S^3Hg^2 + P^2S^7Hg^2.$$

Il se forme en même temps du thiopyrophosphate, mais Berzelius n'indique pas comment il les sépare ;

3° Une série de métathiohypophosphites :



P^2S^2Fe



P^2S^2Hg



P^2S^2Cu ;

4° Une série de thiopyrophosphites ;



$P^2S^5Ag^4$ poudre jaune clair ;



$P^2S^5Cu^4$ poudre jaune foncé ;



$P^2S^5Fe^2$ poudre jaune clair ;

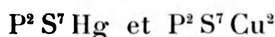


$P^2S^5Hg^2$ poudre jaunâtre ;



$P^2S^5Hg^4$;

5° Deux thiopyrophosphates :



$$P^2S^7Hg \quad \text{et} \quad P^2S^7Cu^2$$

le premier obtenu en même temps que le thiopyrophosphite, le second en chauffant un mélange de sulfure cuivrique, de soufre et de sulfure liquide P^2S.

Il est assez intéressant de remarquer que, sauf les deux der-

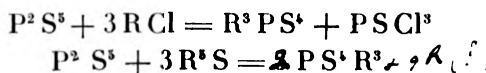
niers, aucun de ces composés n'a d'analogue connu dans les séries oxygénées du phosphore. Ce fait joint à l'impossibilité où l'on a été de les reproduire par d'autres méthodes dont une surtout, celle de M. Fridel, est très générale, laisse planer un doute sur l'existence de ces composés. Seule l'autorité de Berzelius permet de les considérer jusqu'à plus ample information comme des composés définis.

M. Glatzel pour préparer les thioorthophosphates



$$PS^4M'^3$$

s'est servi d'une méthode analogue à celle de Berzelius : il chauffait au rouge sombre dans une cornue en verre peu fusible un mélange de pentasulfure de phosphore et de sulfure ou de chlorure du métal. La réaction se faisait suivant les cas selon l'une des deux équations :



$$P^2S^5 + 3RCl = R^3PS^4 + PSCl^3$$
$$P^2S^5 + 3R^6S = 2PS^4R^3$$

Le composé ainsi obtenu est généralement pur, quelquefois il contient un excès de l'un des composants. Dans les cas d'un excès de chlore ou de sulfure, il suffit, pour le purifier, de traiter le produit par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, puis de sécher dans le vide. Dans le cas d'un excès de sulfure de phosphore il faut fondre le produit dans un creuset en terre et maintenir la fusion jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de pentasulfure. On fait ensuite cristalliser le sulfophosphure par refroidissement lent en plaçant le creuset sur un bain de sable préalablement chauffé au rouge.

M. Glatzel a préparé par cette méthode toute la série des thioorthophosphates :

$BiPS^4$	solide cristallin gris ;
$AsPS^4$	solide jaune fusible et volatil ;
$SbPS^4$	
Ag^3PS^4	poudre cristalline très fusible ;
Tl^3PS^4	poudre cristalline jaune ;
$Pb^3(PS^4)^2$	cristaux brillants ;
$Ag^3(PS^4)^2$	cristaux identiques à ceux du bichromate de potassium que les acides n'attaquent pas ;

$Mn^3(PS^4)^2$ cristaux verts, brillants, combustibles ;
$Cd^3(PS^4)^2$ cristaux blancs ;
$Fe^3(PS^4)^2$ cristaux noirs;
$Sn^3(PS^4)$ poudre cristalline grise ;
Cu^3PS^4 poudre cristalline jaune;
$Ni^3(PS^4)^2$ cristaux noirs très brillants.

Tous ces composés sont insolubles dans l'eau et s'altèrent lentement à l'air humide, ils sont un peu attaqués par les acides.

L'inconvénient de cette méthode est de ne donner naissance qu'à une seule série de sulfophosphures ; aussi ses résultats sont-ils moins intéressants que ceux de la méthode de M. Friedel. Cette dernière offre des avantages nombreux. Elle est tout d'abord fort simple et permet d'obtenir des composés de formules diverses sans qu'il soit nécessaire de lui faire subir aucune modification. En outre, elle donne généralement des composés cristallisés, circonstance très heureuse puisque la forme cristalline du produit est la seule garantie d'homogénéité qu'on puisse avoir de composés pulvérulents et qui dans tous les cas ne sont pas susceptibles de purification.

Le procédé de M. Friedel consiste à chauffer, dans un tube scellé de 10 à 15 centimètres de longueur, un mélange des trois éléments en proportions équivalentes à celles données par la formule du composé à obtenir. Afin de pouvoir chauffer à des températures très élevées atteignant même le rouge vif, on enferme le tube dans une gaine en fer étiré de 60 centimètres de long et à parois épaisses de 5 à 8 millimètres. On emplit ensuite l'espace libre avec du sable fin et sec qu'on tasse soigneusement. Les deux extrémités de la gaine sont ensuite fermées simplement avec des bouchons de liège qui maintiennent le sable et on chauffe la partie centrale sur une bonne grille à gaz. Pour maintenir la température constante le meilleur procédé consiste à se servir d'un régulateur à gaz comme celui de M. Crafts qui empêche la pression du gaz de monter au delà d'une certaine limite.

La qualité du verre a une très grande importance dans l'emploi de cette méthode. Le verre de Bohême est le seul qui donne vraiment de bons résultats. Le verre vert est trop facilement fusible, le verre de bohème de marque française se brise en miettes avec

une grande facilité à ces températures et surtout devient poreux lorsqu'il est chauffé au rouge. J'ai eu à plusieurs reprises l'occasion de constater qu'à cette température ces verres laissent passer à l'extérieur une partie du sulfure de phosphore qui prend naissance dans la réaction. C'est ainsi que dans une succession de préparations le poids du produit extrait du tube n'était pas égal au poids des éléments introduits et le dosage montrait une perte en soufre et phosphore. En outre le sable dans les parties froides du tube était fortement aggloméré par du sulfure de phosphore.

Dans la préparation d'un sel de mercure il est même arrivé une fois que j'ai trouvé le tube presque vide et tout le mercure condensé près des bouchons. Le tube sectionné en divers endroits et notamment vers les deux pointes ne laissait voir à la loupe aucun canal. Il faut cependant remarquer que la cassure du verre avait pris une texture d'apparence cristalline d'où la possibilité de la formation de canaux par où une partie du sulfure de phosphore avait trouvé une issue vers l'extérieur.

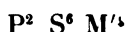
Une bonne précaution à prendre dans l'emploi de cette méthode, c'est de changer les gaines de fer assez fréquemment. Elles s'oxydent, en effet, assez vite et s'amincissent de la sorte suffisamment pour perdre leur résistance à la pression intérieure. Sous l'influence de celle-ci il peut alors arriver qu'elles éclatent ; ce dernier accident ne présente cependant aucun danger, il consiste en effet plutôt dans une sorte de soufflage du métal que dans une explosion véritable. Jamais aucune de ces ruptures n'a amené de dégâts, même à la grille à analyse.

Cette méthode de M. Friedel ne diffère en fait pas sensiblement de celle de M. Berzelius. Il est en effet évident que l'action du soufre et du phosphore sur le métal se fait en trois phases : dans la première le soufre se combine au phosphore et l'on a un mélange de sulfure de phosphore, de métal et suivant les cas d'un excès de l'un des métalloïdes. A la température de fusion du soufre ou un peu au-dessus il y a attaque du métal et formation d'un sulfure sur lequel agit finalement à une température un peu plus élevée le sulfure de phosphore. Ces trois phases s'observent assez facilement si on fait quelques expériences en abaissant la température de la grille.

La plus grande difficulté que l'on rencontre dans l'étude de ces composés réside dans l'impossibilité où l'on se trouve de les purifier. Insolubles dans tous les dissolvants, décomposés partiellement par l'eau, difficilement fusibles et seulement à l'abri de l'air, il n'y a aucun moyen de séparer les divers produits que donne quelquefois une préparation dans laquelle la combinaison n'a pas été complète. Si l'impureté du composé obtenu ne consiste que dans un excès de sulfure de phosphore, on chasse celui-ci facilement en le chauffant sous pression réduite dans un tube à essai. Le sulfure se volatilise et se condense dans les parties froides du tube. Dans le cas d'un excès de soufre ou de phosphore on peut agiter avec du sulfure de carbone, puis extraire celui-ci à l'alcool ou à l'éther et sécher le produit ainsi purifié dans le vide sec. Dans le cas d'un excès de métal il n'y a généralement aucune méthode de purification possible.

Cependant, dans le cas des sels de fer qui résistent assez bien à l'action de l'eau, on peut faire agir l'acide chlorhydrique concentré qui dissout le sulfure ou le métal et laisse le sulfo-phosphure intact.

Par l'emploi de cette méthode, M. Friedel a pu préparer une nouvelle série de sulfo-phosphures : les thiohypophosphates



$$P^2\ S^6\ M'^4$$

et a montré l'existence des composés suivants :

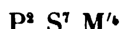
- $P^2\ S^6\ Ag^4$, solide jaune fusible dans le vide ;
- $P^2\ S^6\ Al^2$, aiguilles très peu stables à l'air et décomposées par l'eau ;
- $P^2\ S^6\ Pb^2$, cristaux orangés inattaquables par l'eau ;
- $P^2\ S^6\ Hg^2$, cristaux jaunes attaqués par l'eau et la potasse, décomposés par la chaleur ;
- $P^2\ S^6\ Fe^2$, lamelles hexagonales noires ;
- $P^2\ S^6\ Sn^2$, cristaux orangés solubles dans la potasse ;
- $P^2\ S^6\ Sn$, solide rouge cristallisé ;
- $P^2\ S^6\ Cu^4$, poudre cristalline brune.

Par l'emploi de la même méthode j'ai obtenu deux autres séries de sulfophosphures : les thiophosphites



$$PS^3\ M'^3$$

et les thiopyrophosphates



$P^2 S^7 M'^4$

en même temps que les quatre thiohypophosphates suivants :

Thiohypophosphates.

$P^2 S^6 Ni^2$ obtenu en chauffant un mélange de sulfure de nickel de soufre et de phosphore. Le sulfure de nickel Ni S se prépare très facilement en chauffant au rouge en tube scellé le mélange des éléments en qualités équivalentes. Le sulfophosphure se présente sous la forme de lamelles d'un brun noirâtre hexagonales et très stables.

$P^2 S^6 Co^2$, lamelles noires hexagonales, extrêmement stables et résistant énergiquement aux agents chimiques.

$P^2 S^6 Zn^2$, lamelles jaune clair, hexagonales, décomposées par l'air humide.

$P^2 S^6 Cd^2$, lamelles jaune orangé, décomposables à l'air humide, cristallisées dans l'un des trois derniers systèmes. Examinées en lumière polarisée convergente, elles montrent l'existence de deux axes, mais dont l'angle est extrêmement petit.

Thiophosphites.

$PS^3 Cu^3$, poudre cristallisée grisâtre, paraissant formée de petits octaèdres. Dans une préparation il a été obtenu en poudre jaune également cristallisée.

$(PS^3)^2 Fe^3$, lamelles noires très stables obtenues avec le sulfure de fer préparées par union directe des éléments chauffés au rouge en tube scellé.

$PS^3 Ag^3$, solide noir amorphe résistant à l'acide azotique et à l'acide chlorhydrique, mais décomposé par l'eau régale.

$(PS^3)^2 Co^3$, lamelles noires hexagonales extrêmement stables.

$(PS^3)^2 Zn^3$, lamelles jaune clair, stables dans l'air sec.

$(PS^3)^2 Hg$, cristaux rouges décomposés par l'air humide, fusibles dans le vide sans décomposition. Baudrimont l'avait déjà obtenu par action du trichlorure de phosphore sur le sulfure de mercure chauffé au rouge.

$(PS^3)^2 Al$, aiguilles blanchâtres très altérables à l'air humide.

Thiopyrophosphates.

$P^2 S^7 Cu$, poudre cristalline violacée quand on la regarde par réflexion, mais rouge quand on l'examine par transparence sur la platine du microscope.

$P^2 S^7 Fe^2$, lamelles hexagonales noires que les acides azotique et chlorhydrique n'attaquent pas.

$P^2 S^7 Ag^4$, masse cristallisée jaune clair qui résiste bien aux acides.

$P^2 S^7 Ni^2$, poudre cristalline brun foncé.

$P^2 S^7 Co^2$, poudre cristalline noire formée de lamelles hexagonales très stables.

$P^2 S^7 Zn^2$, lamelles jaune clair décomposées à l'air humide et attaquées avec violence par l'acide azotique.

$P^2 S^7 Cd^2$, obtenu en chauffant un mélange de sulfure de cadmium, de soufre et de phosphore. La préparation du sulfure se fait facilement en précipitant une solution d'azotate pur par l'acide sulfhydrique et calcinant ensuite le précipité au rouge dans un courant du même acide. Dans ces conditions il ne contient pas d'excès de soufre. Le sulfophosphure se présente sous la forme de lamelles blanches qui se décomposent rapidement à l'air humide. Il résiste cependant assez bien à l'acide azotique.

$P^2 S^7 Hg^2$, poudre cristalline rouge.

$P^2 S^7 Pb^2$, cristaux rouges très stables.

$P^2 S^7 Al^2$, aiguilles blanchâtres, décomposées par l'air humide et violemment par l'eau.

Toutes ces séries de sulfophosphures sont donc bien déterminées; mais il en reste encore bien d'autres à étudier, et il faut espérer que grâce à l'emploi de la méthode de M. Friedel elles ne nous resteront pas longtemps inconnues; la seule difficulté du travail réside, en effet, dans la longueur des analyses, mais les méthodes nouvelles d'analyse électrolytique permettent maintenant d'effectuer plus rapidement et plus sûrement la séparation des métaux et du phosphore et dès lors d'abréger la durée du travail.

REVUE DES PROGRÈS RÉCENTS

ACCOMPLIS PAR

LA CHIMIE DES TERPÈNES

ET

L'INDUSTRIE DES HUILES ESSENTIELLES

PAR MM. J. DUPONT ET E. CHARABOT

Nous avons, il y a quelque temps (*Agenda du Chimiste* 1897), présenté un essai de classification rationnelle des huiles essentielles. La plupart de ces matières sont, à l'heure actuelle, assez étudiées, au moins leurs constituants principaux. On sait que telles essences sont formées principalement de terpènes, telles autres d'alcools terpéniques, d'aldéhydes, d'acétones. Il semble donc logique de classer dans une même famille les essences où dominent les corps possédant la même fonction chimique, et dans ces familles de rapprocher celles qui renferment le même constituant.

Evidemment cet essai est encore imparfait, il appartient à tout chimiste s'occupant de ces questions d'y apporter sa contribution. A mesure qu'on les connaîtra mieux, certaines essences pourront rentrer dans un autre groupe que celui dans lequel on les avait classées tout d'abord. Tel qu'il est, nous pensons qu'il peut être préféré au classement alphabétique ou au classement botanique. Si l'on a spécialement en vue l'examen analytique, il devient d'un grand secours puisqu'on trouve rangés ensemble les produits auxquels s'applique une même méthode de dosage ou de recherche.

Nous ferons donc précéder notre revue d'un tableau résumant notre classification :

Groupes	Constituants principaux	Essences
I Alcools terpéniques et leurs éthers.	Bornéol	Aiguilles de conifères.
	Linalools (droit ou gauche)	Linaloé. Coriandre. Bergamote. Lavande. Aspic. Ylang-ylang. Néroli. Petit grain.
	Géraniol et citronellol	Palmarosa. Géranium. Rose. Citronelle.
	Menthol	Menthe poivrée.
	Alcools sesquiterpéniques	Bois de santal. Bois de gayac. Patchouli.
II Aldéhydes.	Aldéhyde angélique	Impératoire.
	Aldéhyde benzoïque	Amandes amères. Laurier-cerise.
	Aldéhyde cuminique	Cumin.
	Aldéhyde cinnamique	Cannelle de Chine. Cannelle de Ceylan.
	Citral et citronellal	Lemongrass. Mélisse. Citron. Mandarines.
III Acétones.	Méthylnonylcétone	Rue.
	Irone	Iris.
	Carvone	Carvi. Aneth. Kuro-moji.
	Fénone	Fenouil.
	Pulégone	Menthe pouliot.
	Thuyone	Tanaisie. Thuya. Absinthe. Sauge.
IV Phénols et dérivés phénoliques.	Thymol et carvacrol	Ajowan, Ptychotis. Thym. Serpolet. Monarde.
	Engénol et bételphénol	Girofle. Massoy. Bay. Bétel.
	Anéthol et estragol	Anis. Badiane. Estragon. Basilic.
	Safrol	Sassafras. Huile de camphre.
	Apiol	Persil.

Groupes	Constituants principaux	Essences
V Cinéol et camphre.	Cinéol	Eucalyptus. Cajeput. Myrte.
	Camphre	Laurus camphora. Romarin.
VI Terpènes et sesquiterpènes.	Pinène, dipentène, limonène, cadinène, phellandrène, humulène, cédrène	Térébenthine. Cyprès. Angélique. Gingembre. Céleri. Houblon. Poivre noir. Cubèbe. Copahu. Genièvre. Cèdre.
VII Éthers d'alcools de la série grasse.	Acétate d'octyle, butyrate d'octyle, salicylate de méthyle	Camomille. Heracleum spondylium. Panais. Gaulthéria.
VIII Composés sulfurés		Ail. Oignon. Moutarde noire. Racine de réséda.
IX Constituants inconnus		Achillée. Ambrette. Carotte. Orange.

I. — Alcools terpéniques et leurs éthers.

Nous avons eu, à plusieurs reprises, l'occasion de rappeler le rôle important que jouent les alcools terpéniques ou leurs éthers composés au point de vue de la suavité du parfum d'un certain nombre d'huiles essentielles. MM. Bertram et Wahlbaum, qui ont constaté que la valeur d'un grand nombre d'essences dépend d'un ou de deux constituants principaux, ont eu l'heureuse idée d'appliquer cette observation à l'examen et à l'estimation des essences.

Les méthodes analytiques rationnelles, proposées ou vulgarisées par les deux savants allemands, ont rendu déjà de grands services à l'industrie et sont appelées à recevoir une application constante. Elles ont le mérite d'avoir détrôné les procédés peu recommandables basés sur des réactions colorées, procédés dont le chimiste, ennemi de l'empirisme, ne faisait, il est vrai, aucun

cas, mais auxquels certains industriels peu familiarisés avec les principes scientifiques avaient des tendances à accorder une aveugle confiance.

La plupart des alcools terpéniques étant doués d'un parfum plus ou moins suave, on s'est proposé de les extraire d'huiles essentielles à bas prix pour les livrer au commerce comme succédanés d'essences ayant une plus grande valeur.

C'est ainsi que, au cours de ces dernières années, on a essayé de substituer, à l'essence de rose, des substances appelées « rhodinol » ou « réuniol », qu'on a reconnues ensuite comme des mélanges de deux alcools : le géraniol et le citronellol.

Il y aurait lieu de décrire ici les divers modes d'extraction des alcools terpéniques ainsi que les méthodes de dosage de ces alcools et de leurs éthers composés; mais nous n'envisagerons point ces questions que nous avons traitées tout récemment dans cette Revue (1).

Groupe du bornéol.

Le bornéol est un des principes constitutifs des essences d'aspic, d'aiguilles de conifères, de lavande d'Espagne, de romarin, de sauge, de solidago du Canada, de tanaisie, de thym, etc. En particulier l'éther acétique de cet alcool est l'élément qui contribue le plus au parfum des essences d'aiguilles de conifères, et son éther valérianique, le constituant principal de l'essence de valériane.

On l'extrait du Dryobalanops aromatica et on l'obtient artificiellement par réduction du camphre. L'étude des produits de cette réduction a été récemment reprise par M. Beckmann (*Journal Prakt. Ch. N., F.*, t. LV, p. 31), qui a obtenu des résultats conformes à ceux que M. de Montgolfier et M. Haller avaient annoncés antérieurement : quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère, il se forme un mélange de bornéol ayant le même signe optique que le camphre employé et d'isobornéol déviant en sens inverse. L'auteur a montré, en outre, que si le dissolvant employé est indifférent, un peu de pinacone campho-

(1) J. Dupont. Le Géraniol. *Act. chim.*, t. I, p. 314. — E. Charabot. Les alcools terpéniques et leur rôle dans les huiles essentielles. *Act. chim.*, t. II, p. 281.

rique prend en même temps naissance. Dans tous les cas on peut remonter, par oxydation, à un camphre identique à celui qui a servi de point de départ.

L'acétate de bornyle s'obtient, soit en partant du bornéol, soit par l'action de l'acide acétique sur le camphène (Bouchardat et Lafont), soit encore en traitant le camphène par l'acide acétique et un peu d'acide sulfurique (Bertram et Wahlbaum). Ces deux derniers procédés conduisent à un mélange d'acétates de bornyle et d'isobornyle.

Nous n'avons à signaler aucun fait nouveau bien saillant de l'histoire des essences appartenant à ce groupe. Disons cependant que le bornéol a été caractérisé par les chimistes de Schimmel dans l'essence de solidago canadensis et par M. Charabot dans l'essence de lavande d'Espagne.

Groupe du linalol.

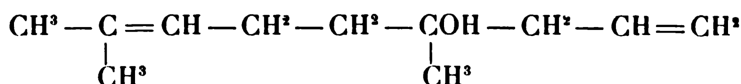
Cet alcool a été découvert en 1881 par M. Morin dans l'essence de linaloé. Depuis il a été reconnu parmi les constituants des essences d'aspic, de basilic indigène (J. Dupont et J. Guerlain), de bergamote, de coriandre, de lavande française et anglaise, de limette, de néroli, d'origan, de petit grain, de thym, d'ylang-ylang.

L'un de nous a rappelé, il y a peu de temps, les principaux faits de l'histoire de ce corps (1); nous n'ajouterons que quelques mots au sujet de l'homolinalol. MM. Tiemann et Schmidt (*D. Ch. G.*, t. XXIX, p. 691) espéraient obtenir du linalol par l'action du zinc en limaille en présence du bromure de vinyle sur la méthylhepténone; mais la réaction s'est effectuée dans un autre sens; les savants allemands se sont alors adressés à l'iodure d'allyle pour obtenir l'homologue supérieur du linalol et ont pris soin de refroidir pendant la réaction. Il s'est formé du diallyle et de l'homolinalol qui, après entraînement à la vapeur d'eau, a été séparé de la méthylhepténone en excès au moyen de sa transformation en acétate.

L'homolinalol bout à 102-104° sous 14 millimètres de pression,

(1) E. Charabot. *Loc. cit.*, t. II, p. 281.

son odeur est identique à celle de son homologue inférieur et sa structure est figurée par le schéma :



Son acétate, obtenu en chauffant à 150°, l'alcool avec l'anhydride acétique, régénère par saponification l'homolinalol et non pas, comme dans le cas du linalol, un alcool isomère.

Chauffé à l'ébullition avec les anhydrides camphorique ou succinique, l'homolinalol est déshydraté ; il se forme un hydrocarbure $C^{11}H^{18}$ bouillant à 182-185°.

MM. Barbier et Bouveault (*C. R.*, t. CXXII, p. 842) obtiennent de meilleurs rendements en laissant le mélange s'échauffer aux environs de 40 à 50° au lieu de refroidir comme le recommandent MM. Tiemann et Semmler et en abandonnant ensuite le mélange à lui-même pendant douze heures. Le rendement atteint alors 80 p. 100 au lieu de 33 p. 100.

Passons en revue les principales huiles essentielles de ce groupe au sujet desquelles nous avons quelque nouveauté à signaler.

Essence de bergamote. — Cette essence a été récemment l'objet d'un travail de la part de M. Campolo, professeur à l'Ecole supérieure d'agriculture de Portici. Ce savant a confirmé les indications données par Schimmel relativement à la teneur en éther de cette essence.

Enfin, M. Fritzsche, qui s'est transporté sur les lieux de production, a reconnu à des échantillons préparés sous son contrôle les propriétés suivantes :

		Teneur en éther.	Pouvoir rotatoire l = 100mm.
1	Essence extraite de fruits verts.	31,04 p. 100	+ 17°
2	— — — demi-mûrs . . .	33,24 —	+ 17°,18′
3	— — — trop mûrs. . . .	44 —	—
4	— — — tombés avant leur maturité . . .	25 —	—

Il résulte de ces observations le fait extrêmement intéressant que la teneur en acétate de linalyle d'une essence est d'autant plus élevée que cette essence a été obtenue avec des fruits plus mûrs.

M. Fritzsche rapporte, en outre, que l'extraction des essences s'opère aujourd'hui, dans tous les centres de production, au moyen de machines. Cependant les fruits ovoïdes sont encore exprimés à la main.

Essences de lavande. — Schimmel signale une nouvelle fraude imaginée par un adversaire des méthodes scientifiques dans le but de mettre en défaut le procédé d'examen chimique des essences de lavande.

Les échantillons examinés ont donné, par l'analyse, les résultats suivants :

	Densité.	Pouvoir rotatoire l = 100mm.	Teneur en éther.	Solubilité dans l'alcool à 70°.
1	0,900	— 6°,53'	48,5	soluble dans 3,4 vol.
2	0,905	— 3°,50'	47,5	— 2,8 —

La densité de ces essences est anormale; de plus, il s'est formé, pendant la saponification, un précipité dans la solution alcoolique de potasse. L'addition d'un éther quelconque était donc à prévoir. Ce fait a été établi par l'examen chimique du produit.

Afin de pouvoir reconnaître les éthers méthyliques ou éthyliques on a dû ne pas faire usage de potasse alcoolique : 100 grammes d'essence n° 2 ont été saponifiés par agitation avec une solution de deux parties de potasse caustique dans une partie d'eau. La couche huileuse a été décantée, puis fractionnée; on a recueilli à 78° plusieurs centimètres cubes d'alcool éthylique qu'on a caractérisé par sa transformation en iodoforme.

De la liqueur alcaline on a pu extraire un acide fondant, après plusieurs cristallisations, à 185° et répondant à la composition de l'acide succinique. Le succinate d'éthyle avait été ajouté frauduleusement.

Il y aura donc lieu, à l'avenir, dans l'examen d'une essence, de rechercher si une partie de l'éther qu'elle renferme n'a pas été ajoutée dans le but d'augmenter son coefficient de saponification.

Schimmel propose la méthode suivante : environ 2 grammes d'essence sont saponifiés, l'huile qui surnage est ensuite enlevée au moyen de l'éther et la partie aqueuse neutralisée avec de l'acide acétique dilué. On complète avec de l'eau à 50 centimètres

cubes et on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de chlorure de baryum. On chauffe le tout au bain-marie pendant deux heures. Si, après refroidissement, on observe un précipité cristallin, l'essence est fraudée, les acides acétique et butyrique que renferme l'huile essentielle donnent en effet des sels de baryum solubles dans l'eau.

L'un de nous (E. Charabot, *Bull. Soc. chim.* (3), t. XVII, p. 378) a étudié récemment deux échantillons d'une essence de lavande d'origine espagnole ayant les propriétés suivantes :

		Densité.	Pouvoir rotatoire l = 100mm.	Teneur en éther.	Alcool total.
1	1895	0,916	+ 16°,25′	3,15 p. 100	44,5 p. 100
2	1896	0,912	+ 13°,20′	3,4 —	50,5 —

Cette essence, dont les propriétés sont tout à fait différentes de celles du produit français, renferme du bornéol. L'étude des constituants qui accompagnent cet alcool, fera l'objet d'un nouveau travail.

Il résulte des recherches de MM. Dupont et Guerlain (*C. R.*, t. CXXIV, p. 300) que le linalol est l'élément qui domine dans l'*essence de basilic indigène*. Mais le constituant principal de cette essence paraît être l'estragol, puisque ce corps que MM. Dupont et Guerlain ont caractérisé dans le produit de Grasse se trouve également, ainsi que l'ont montré MM. Bertram et Wahlbaum, dans l'essence de la Réunion et dans l'essence allemande, tandis que le linalol n'existe que dans les produits européens. Nous préférons donc ranger cette essence dans le groupe de l'estragol.

Essence d'origan de Smyrne. — M. E. Gildemeister (*Arch. der Ph.*, t. CCXXXIII, p. 174) a montré que cette essence est constituée principalement par du linalol. Elle renferme, en outre, un peu de carvacrol et d'un autre phénol qui n'a pu être caractérisé, du cymène et une petite quantité de carbure.

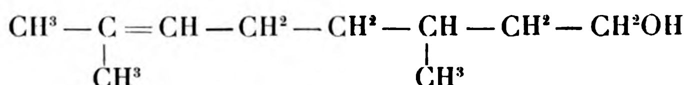
Groupe du géraniol et du citronellol.

Nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit par l'un de nous au sujet de l'histoire du géraniol (1). Au contraire, en ce qui

(1) Voir J. Dupont. *Act. chim.*, t. I, p. 314.

concerne le citronellol, une fort intéressante communication a été faite par MM. Tiemann et Schmidt depuis la publication de l'article de M. Dupont.

On se souvient que les savants allemands ont été conduits à attribuer au citronellol la formule :



$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{CH}} - CH^2 - CH^2OH$$

et à admettre l'identité chimique de cet alcool, obtenu par réduction du citronellal, avec l'alcool $C^{10}H^{20}O$ qui existe dans les essences de pélargonium et de rose.

MM. Barbier et Bouveault donnent à leur rhodinol la même formule; mais, ayant obtenu par l'oxydation ménagée de cet alcool du rhodinal et de la menthone caractérisés par les points de fusion 115° et 186 à 187° de leurs semicarbazones, ces savants voient, au contraire, une différence chimique entre le citronellol et le rhodinol.

D'après les dernières recherches de MM. Tiemann et Schmidt (*D. Ch. G.*, t. XXX, p. 33), la semicarbazone du rhodinal considérée par les chimistes français serait un mélange de semicarbazone du citronellal racémique et d'une petite quantité de semicarbazone de l'isopulégone. De plus, le semicarbazone fondant à 186-187° ne serait autre chose que celle de l'isopulégone racémique qui a le même point de fusion et qui, décomposée par l'acide chlorhydrique, a régénéré l'isopulégone dont l'odeur est très voisine de celle de la menthone.

Essence de palmarosa. — Cette essence, connue aussi sous le nom d'essence de géranium des Indes, a été l'objet d'une étude approfondie de la part de MM. Bertram et Wahlbaum auxquels l'analyse de plusieurs échantillons de ce produit a fourni les résultats suivants :

	Géraniol à l'état d'éther.	Géraniol libre.	Géraniol total.
1	12,1 p. 100	76,36	88,46
2	13,35 —	69,98	83,33
3	8,67 —	68,23	76,9
4	8,48 —	83,5	91,03

Ils ont, en outre, caractérisé les acides qui s'y trouvent sous

forme d'éthers et trouvé, après saponification de 100 kilogrammes d'essence, un mélange à parties sensiblement égales d'acides acétique et capronique normal.

L'essence de palmarosa renferme encore, d'après les mêmes auteurs, 1 p. 100 de dipentène, ainsi que des traces de méthylhepténone.

Essence de géranium. — Il est démontré aujourd'hui que la partie alcoolique des essences de géranium et de rose est constituée par un mélange de géraniol et d'un alcool $C^{10}H^{20}O$.

Nous avons exposé les raisons pour lesquelles MM. Tiemann et Schmidt considèrent cet alcool comme identique au citronellol : nous n'y reviendrons pas ; nous rappellerons simplement que plusieurs auteurs l'ont considéré, avant même de l'avoir isolé à l'état de pureté, comme doué du parfum exquis de la rose. L'expérience n'a nullement confirmé cette hypothèse. Le citronellol, quelle que soit son origine, possède une odeur assez faible et peu caractéristique. Ce n'est donc point ce corps qu'il faut considérer comme le constituant principal, au point de vue organoleptique, des essences de pélargonium.

M. E Charabot (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. XVII, p. 489) pense que c'est surtout à des éthers composés du citronellol que ces essences doivent la finesse de leur arome. Pour y démontrer la présence d'éthers actifs, il a soumis à la saponification plusieurs échantillons authentiques d'essence d'Algérie et constaté, dans tous les cas, une diminution du pouvoir rotatoire.

Les faits suivants ont été observés, après entraînement à la vapeur d'eau, des 2/5 environ de la masse d'une essence :

La partie la plus volatile, qui est aussi celle dont le parfum est le plus suave, contient à peu près la même proportion d'éthers que la partie non entraînée; mais son pouvoir lévogyre est beaucoup plus fort et la réduction que lui fait subir la saponification, près de deux fois plus grande que dans le cas du produit primitif, ce qui indique une teneur élevée en éthers actifs.

La partie la moins volatile est douée d'une odeur très commune et d'un pouvoir rotatoire très voisin de celui de l'essence primitive saponifiée. La décomposition des éthers ne modifie que très peu son activité optique.

Il en résulte que cette partie ne contient presque que des éthers du géraniol, tandis que l'éther lévogyre se trouve dans la portion au parfum le plus suave.

M. Charabot a montré, en outre, que cet éther n'existe pas dans l'essence de palmarosa, ce qui, du reste, était à prévoir.

Essence de rose. — MM. Dupont et Guerlain (*C. R.*, t. CXXIII, p. 700) ont entrepris l'étude de l'essence de rose de France.

Le parfum de cette précieuse matière est incomparablement plus fin que celui de l'essence turque. Ses propriétés chimiques sont aussi notablement différentes.

	Ess. française 1895.	Ess. française 1896.	Essence bulgare.
Densité à 30° (par rapport à l'eau à 15°) .	0,8224	0,8407	0,8650 p. 100
Pouvoir rotatoire à 30° (l = 100^{mm}). . .	— 6°,45′	— 8°,3′	— 3°,30′
Teneur en stéaroptène.	35 p. 100	26 p. 100	13 p. 100

Le stéaroptène est constitué par un mélange de deux carbures fondant l'un à 39°, l'autre à 24°, ce qui confirme les résultats obtenus par M. Bertram.

La partie liquide séparée du stéaroptène déviait de — 10°30′ le plan de polarisation; après saponification au moyen d'une solution alcoolique de potasse, son pouvoir rotatoire n'était plus que de — 7°55′. MM. Dupont et Guerlain en ont extrait du géraniol en employant le procédé au chlorure de calcium.

La solution potassique, après addition d'un acide, a cédé à l'éther un acide sirupeux dont les auteurs poursuivent l'étude. On peut donc conclure à la présence d'un éther lévogyre au nombre des constituants de l'essence de rose.

Ce résultat a été corroboré par l'étude que MM. Charabot et Chiris (*C. R.*, t. CXXIII, p. 753) ont faite sur un grand nombre d'échantillons d'eau de rose. Celle-ci présente toujours une réaction acide. La quantité d'acide libre, évaluée en acide acétique, a été trouvée égale à 0^{gr},0003 par litre, ce qui correspond à 0gr,00098 d'éther exprimé en $C^{10}H^{17}OCOCH^3$. MM. Charabot et Chiris admettent que la présence d'acides libres dans l'eau de rose résulte de la saponification de l'éther lévogyre annoncé par MM. Dupont et Guerlain.

Groupe du menthol.

M. E. Beckmann (*Journ. Prakt. Chem.*, *N. F.*, t. LV, p. 14) a montré que les éthers benzoïque et stéarique du menthol gauche, étant difficilement entraînés par la vapeur d'eau, se prêtent admirablement à la séparation du menthol d'avec les éléments qui l'accompagnent dans les huiles essentielles.

L'auteur obtient, par réduction de la menthone droite ou gauche, un mélange de menthol gauche ordinaire, fondant à 43° et d'un menthol isomérique légèrement dextrogyre fusible à 78-81°.

Pour séparer ces deux menthols on les transforme en éthers benzoïques : le benzoate de menthol gauche est solide, tandis que celui de l'isomenthol est liquide.

L'oxydation de l'isomenthol au moyen du mélange chromique a conduit M. Beckmann à une menthone plus fortement dextrogyre que la menthone obtenue par inversion de la menthone gauche.

La réduction, au moyen du sodium, des menthones en solution alcoolique donne uniquement des menthols ; mais si l'on opère en présence de dissolvants indifférents, il se forme en même temps un peu de pinacone $C^{20}H^{38}O^2$.

Le menthol droit correspondant au menthol gauche ordinaire n'a pas encore été obtenu.

Essence de menthe poivrée. — Nous devons à M. John C. Umney (*Ph. Journ.*, t. LVI, p. 123 et t. CXXVII, p. 103) une intéressante étude sur les essences de menthe blanche et de menthe noire.

La première contient, selon l'auteur, 14 p. 100 de menthol à l'état d'éther, tandis que la seconde n'en renferme que la moitié.

Les essences sur lesquelles ont porté ces essais, étaient d'origine anglaise.

On a examiné, en outre, un échantillon d'essence de menthe noire récoltée en Amérique et on y a trouvé 12.2 p. 100 d'éthers du menthol. Cette différence est due, d'après Umney, à l'influence du climat et du sol.

MM. Power et Kleber (*Ph. Rundschau*, t. XII, p. 157) donnent les résultats analytiques suivants :

	Poids spécif. à 15°.	Déviat. l = 100mm	Menthol à l'état d'éther.	Menthol libre.	Menthol total.	Menthone.
Ess. de menthe noire	0,9036	— 25°,5	3,7 p. 100	59,4 p. 100	63,1 p. 100	11,3 p. 100
Ess. de menthe blanche . .	0,9058	— 38°	13,6 —	51,9 —	65,1 —	9,2 —

	Refroidie à — 4°	Réaction colorée avec l'acide nitrique.
Essence de menthe noire. . .	Devient épaisse.	bleu clair.
Essence de menthe blanche. .	Reste complètement liquide.	vert foncé avec fluorescence cuiv.

Fractionnement.

Essence de menthe noire.			Essence de menthe blanche.		
Au-dessous de :			Au-dessous de :		
200°. . . .	5 p. 100		200°. . . .	24 p. 100	
200 — 205°.	27 —		200 — 205°.	15 —	
205 — 210°.	31 —		205 — 210°.	15 —	
210 — 215°.	22 —	29 p. 100	210 — 215°.	15 —	28 p. 100
215 — 220°.	7 —		215 — 220°.	13 —	
Au-dessus de :			Au-dessus de :		
220°. . . .	8 —		220°. . . .	18 p. 100	

M. Marx indique, dans une intéressante communication à la Société allemande des sciences naturelles et ethnologiques de l'Asie orientale (t. VI, fasc. 57, p. 335), les défectuosités des appareils employés au Japon pour la préparation de l'essence de menthe et le peu de soin apporté à cette fabrication. Il explique ainsi l'odeur désagréable que possède l'essence japonaise.

Enfin, Schimmel signale la présence, dans l'essence américaine, de l'alcool amylique, du sulfure de diméthyle $S(CH^3)^2$ et d'autres combinaisons sulfurées bouillant à des températures élevées.

L'essence de menthe de Grasse bien rectifiée est, selon nous, la plus fine. Cependant beaucoup de parfumeurs préfèrent l'essence anglaise, c'est ce qui explique le prix plus élevé de cette dernière. Quoi qu'il en soit, il était intéressant d'étudier, au point de vue analytique, le produit indigène. Les résultats des analyses effectuées au cours des deux dernières récoltes ont été signalés déjà dans cette Revue.

Groupe des alcools sesquiterpéniques.

Essence de bois de santal. — Bon nombre de réactions colorées ont été proposées pour reconnaître la pureté de ces essences ; nous avons donné, dans ce qui précède, notre opinion sur ces méthodes.

On est en droit d'exiger d'une essence de santal les caractères suivants :

1° La densité à 15° ne doit pas être inférieure à 0,975 ;

2° Le pouvoir rotatoire doit être compris entre — 17 et — 19° ($l = 100^{mm}$) ;

3° 5 volumes d'alcool à 70° doivent dissoudre, à la température de 20°, 1 volume d'essence ;

4° La richesse en santalol ne doit pas être inférieure à 90 p. 100.

Nous n'avons aucune nouveauté bien intéressante à signaler au sujet des essences de bois de gayac et de patchouli.

II. — Aldéhydes.

Groupe de l'aldéhyde benzoïque.

Essence d'amandes amères. — Le savon de coco parfumé avec cette essence prend souvent une coloration jaune qu'on a pendant longtemps attribuée à la qualité du produit. Il résulte des recherches faites chez Schimmel que la cause de cette coloration réside dans la formation de benzoïne C^6H^5. CO. CHOH. C^6H^5 par condensation de l'aldhéyde benzoïque en présence d'un alcali et d'acide cyanhydrique et sous l'influence de la chaleur.

On évite cet inconvénient en opérant le séchage à une température ne dépassant pas 36°.

L'aldéhyde benzoïque artificielle même exempte de chlore est notablement inférieure, comme qualité, à l'essence naturelle, tandis que son prix est relativement élevé.

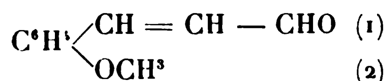
Aldéhyde cuminique.

Essence de cumin. — M. L.-J. Wolpian a publié l'année dernière (*Ph. Zeitschr, f. Russland*, t. XXXV, p. 97, 113, 129, 146

et 161) un intéressant travail sur la structure du cymène et du terpène de l'essence de cumin. L'auteur considère le cymène de cette essence comme du para-méthyl-isopropylbenzène. Quant au terpène bouillant à 157-158°, il différerait, d'après M. Wolpian, de tous les terpènes connus. Ce savant n'a pu, en effet, obtenir ni nitrosochlorure cristallisé, ni bromure, ni chlorhydrate solide de ce corps.

Groupe de l'aldéhyde cinnamique.

Essence de cannelle de Chine. — MM. Bertram et Kursten ont réussi, en opérant sur de grandes quantités d'essence, à isoler un corps parfaitement cristallisé, l'aldéhyde orthométhylcoumarique :



$$C^6H^4 \begin{cases} CH = CH - CHO & (1) \\ OCH^3 & (2) \end{cases}$$

M. Otto Struckmeyer a fait, sous la protection du consul allemand de Canton, un voyage de Pakhoï à Nanningfuh et à Canton dans le but d'observer la façon dont on fabrique l'essence de cannelle de Chine et dont on opère les falsifications.

Il résulte du rapport de M. Otto Struckmeyer que, conformément à l'opinion émise par Schimmel dès 1892, l'essence de cassia est extraite des feuilles, des tiges et des jeunes rameaux du cannellier. En outre, la fraude semble être pratiquée plutôt par les marchands intermédiaires que par les fabricants eux-mêmes.

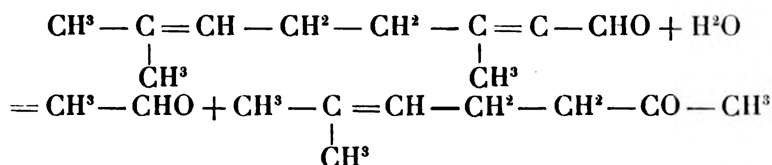
Groupe du citral et du citronellal.

Les questions du citral et de la méthylhepténone étant connexes, nous indiquerons ici ce que nous avons à dire au sujet de ce dernier corps.

M. Verley (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. XVII, p. 175) a étudié l'action des alcalis sur le citral et constaté qu'il se forme de l'aldéhyde éthylique et de la méthylthepténone identique à celle que M. Wallach a obtenue par distillation sèche de l'anhydride cinéolique; que MM. Tiemann et Semmler ont recueillie parmi les produits de l'oxydation ménagée du citral, du géraniol, du lina-

lol, que MM. Barbier et Bouveault ont, pour la première fois, extraite de l'essence de lemongrass et dont ils ont réalisé la synthèse.

L'équation de la décomposition peut s'écrire ainsi :

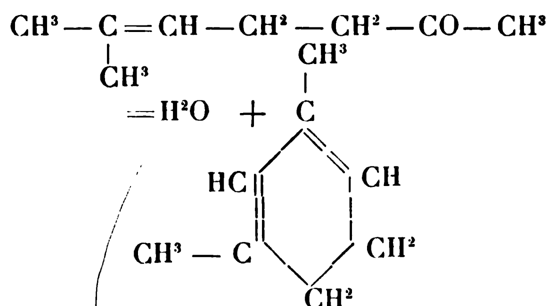


L'acide chlorhydrique agit sur la méthylhépténone en donnant, en même temps qu'un peu de dihydroxylène un composé chloré, la méthyl 2 chloro 2 heptanone 6.

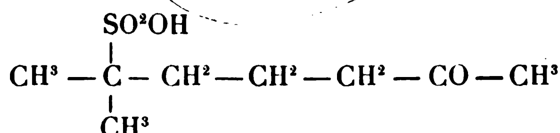
L'acide bromhydrique donne un composé bromé analogue, enfin le dérivé iodé obtenu dans les mêmes conditions est très instable.

L'action de l'acide sulfurique sur la méthylhepténone est remarquable en ce sens qu'elle est différente selon le degré de concentration de l'acide.

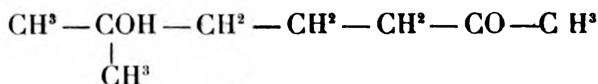
Si l'on emploie l'acide à 75 p. 100, il se forme du dihydrométaxylène que Wallach avait déjà obtenu par l'action du chlorure de zinc sur la méthylhepténone.



L'acide sulfurique à 50 p. 100 n'agit plus comme déshydratant ; la méthylhepténone se dissout bientôt et il se forme un acide cétonique sulfoné :

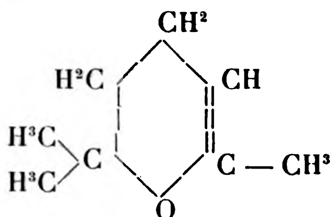


qui est détruit par les alcalis en donnant un alcool cétonique tertiaire.



(méthyl 2 heptanone 6 ol 2.)

Ce corps se dédouble sous l'influence de la chaleur en eau et en isomère de la méthylhepténone auquel M. Verley attribue la constitution suivante :



On peut passer à la méthylhepténone en décomposant par les alcalis l'iodure de ce corps.

L'auteur a obtenu cet oxyde en traitant l'iodure de l'alcool acétylpropylique par le zinc.

D'où un nouveau procédé pour obtenir synthétiquement la méthylhepténone.

M. G. Leser (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. XVII, p. 108) a appliqué la méthode de Barbier et Bouveault pour préparer la méthylhepténone et confirmé les résultats obtenus par ces deux savants.

Nous avons, à propos du citronellol, analysé l'intéressant mémoire de MM. Tiemann et Schmidt sur le citronellal. Nous passons donc immédiatement en revue les nouveautés relatives à quelques essences de ce groupe.

Essence de citron. — Les chimistes de Schimmel ont élucidé une question de la plus haute importance dans les cas litigieux : celle de savoir si l'essence de citron pure renferme ou non du pinène.

En opérant sur 50 kilogs d'essence, ils n'ont pu recueillir aucune fraction bouillant au-dessous de 170° ; à cette température il ne passe que 8 centimètres cubes, soit 0,016 p. 100 d'un liquide ne présentant aucune des propriétés du pinène.

La question est donc bien tranchée : la présence du pinène dans l'essence de citron indique la fraude au moyen de l'essence de térébenthine.

Essence de mandarines. — L'étude de cette essence a été reprise au laboratoire de Schimmel. La réaction de Doebner a été employée pour démontrer la présence du citral dans l'essence de mandarines. Un précipité jaune s'est formé ; mais il a été impossible, même après plusieurs cristallisations, d'isoler un composé ayant exactement le point de fusion de l'acide citryl-β-naphtocinchoninique. Le produit obtenu commençait à fondre à 197° et n'était complètement liquide qu'à 222°, ce qui rend probable la présence de deux aldéhydes : le citral et citronellal comme dans le cas de l'essence de citron.

Les auteurs ont établi, en outre, que le carbure de l'essence de mandarines est du limonène droit.

(*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE ET SOMMAIRES

I. — BIBLIOGRAPHIE

SEYEWETZ (A.) et SISLEY (P.). **Chimie des matières colorantes artificielles.** 1 volume grand in-8° de 820 pages. Masson et Cie, Paris, 1897.

Comme de nombreux auteurs se sont efforcés à le démontrer récemment, la chimie en général et l'industrie des matières colorantes en particulier se trouvent en France dans un état d'infériorité incontesté. Il est donc de notre devoir de signaler aux lecteurs des *Actualités chimiques* les efforts qui se font actuellement pour relever le niveau de cette industrie, qui fut jadis une industrie nationale.

Nous avons déjà parlé, lors de son apparition, du premier fascicule du livre de MM. Seyewetz et Sisley. L'ouvrage, complet à l'heure actuelle, se compose de cinq fascicules formant un volume de plus de 800 pages.

Le premier fascicule ainsi que la première partie du second fascicule sont consacrés à l'étude des matières colorantes azoïques. Nous avons déjà analysé ce chapitre dans notre premier compte rendu, aussi y renverrons-nous le lecteur.

Les matières colorantes hydrazoniques, dont la *tartrazine* reste toujours le type, forment le quatrième chapitre. Les auteurs insistent tout particulièrement, et avec raison selon nous, sur les analogies existant entre les hydrazines et les composés oxyazoïques. Le chapitre V est réservé aux colorants nitrosés, du type de la *chlorine*, dont MM. Seyewetz et Lumière ont fait récemment une étude toute spéciale, montrant les propriétés développatrices du produit de réduction de la *chlorine* et appliquant le dernier à la technique photographique.

Les dérivés de l'anthracène avec l'alizarine ou garance artificielle et les nombreux représentants des oxyquinones viennent ensuite. On est frappé, à la lecture de ce chapitre, de voir que ces couleurs, qui en 1868 ne comptaient qu'un seul représentant : l'alizarine de Graebe et Liebermann, possèdent actuellement toute la gamme des tons : du jaune (*galloflavine*) au rouge (*alizarine*) et du violet (*cyanines*) au bleu (*bleu d'anthracène*) et au vert (*céruléine*). Cette série de couleurs, surpassant en beauté, en solidité et en

bon marché, toutes les couleurs naturelles, a été le résultat du travail de moins de trente années.

Après les couleurs oxyquinoniques tirant sur mordants viennent celles du triphénylméthane du type de la *fuchsine*, de la *fluorescéine* et de la *rhodamine*, puis celles se rattachant à la quinoneimine (*indophénol*, *bleu méthylène*, *safranine*, etc.).

Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans notre premier compte rendu, les auteurs emploient le symbole N pour l'azote, suivant en cela l'exemple du plus grand nombre. On verra par la lecture de ce dernier chapitre quelle simplification énorme entraîne la substitution de N à Az pour énoncer graphiquement les noyaux aziniques si compliqués. Nous ne pouvons que féliciter les auteurs de cette heureuse innovation et souhaiter que leur exemple soit suivi par la jeune génération.

Le chapitre IX est consacré à l'indigo, dont la fabrication synthétique est loin d'être aussi avancée que celle de la garance artificielle. On en fabrique pourtant de petites quantités sous le nom de *sel d'indigo* et d'*indophore*, et il est probable que d'ici à quelques années le produit artificiel pourra lutter avec succès contre le produit naturel.

Les derniers chapitres de l'ouvrage de MM. Seyewetz et Sisley sont consacrés aux colorants oxycétoniques, quinoléiniques, au noir d'aniline, etc.

Les treize chapitres qui constituent cette importante publication sont tous traités suivant un ordre unique : les matières colorantes sont examinées au point de vue de leur mode d'obtention, de leurs propriétés et des relations existant entre ces propriétés et leur constitution.

Chaque étude générale des divers chapitres est suivie d'un *tableau descriptif* des principales matières colorantes de la classe, donnant outre le *nom commercial* et *scientifique*, leur *formule de constitution* et *mode d'obtention* ainsi que les indications de *littérature* relative aux *brevets*, enfin les principaux caractères analytiques des couleurs.

A la suite de chaque tableau, les auteurs ont donné dans ses moindres détails une *préparation type* convenablement choisie. Ces préparations constituent des exercices pratiques parfaits pour le jeune étudiant.

Dans le but de rendre plus faciles les recherches de littérature postérieures à la publication, les auteurs, de même que dans le *Traité de Chimie organique de Beilstein*, ont inscrit la date exacte de la mise en pages au haut de chaque folio.

L'ouvrage de MM. Seyewetz et Sisley est un ouvrage bien fait, rédigé avec soin et conscience, contenant de nombreux aperçus nouveaux, et dont la place est désignée aussi bien dans la bibliothèque du savant que sur la table de laboratoire du chimiste ou du fabricant de matières colorantes.

George-F. Jaubert.

II. — SOMMAIRES

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences de Paris.

19 *juillet* 1897. — **Carnot** (Ad.) et **Goutal** : Recherches sur l'état où se trouvent, dans les fontes et aciers, les éléments autres que le carbone. — **Gramont** (A. de) : Sur le spectre du carbone. — **Sabatier** (Paul) : Action de l'hydrate cuivrique sur les dissolutions de nitrate d'argent : sel basique argento-cuivrique. — **Delépine** (Marcel) : Hydrobenzamide, amarine et lophine. — **Barthe** (L.) : Nouvelles synthèses à l'aide de l'éther cyanosuccinique. — **Moitessier** (J). : Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine et d'azotates métalliques. — **Léger** (E.) : Sur les aloïnes. — 26 *juillet* 1897. — **Carnot** (Ad.) et **Goufal** : Recherches sur l'état où se trouvent, dans les fontes et aciers, les éléments autres que le carbone. — **Haller** (A.) et **Guyot** : Sur le vert phtalique ; préparation et constitution. — **Guillaume** (Ch.-Ed.) : Recherches sur les aciers au nickel. — Dilatations aux températures élevées ; résistance électrique. — **Grammont** (A. de) : Sur le spectre des lignes du carbone dans les sels fondus. — **Dutoit** (Paul) et **Aston** (Mlle E.) : Relation entre la polymérisation des corps liquides et leur pouvoir dissociant sur les électrolytes. — **Muttelet** (Fernand) : Sur un nouveau groupe d'amidines. — **Chavastelon** : Sur un procédé de dosage de l'acétylène, applicables aux carbures de la forme R—C≡C—H. **Lindet** (L.) : Sur le dosage de la chaux, de l'alumine et du fer dans les phosphates minéraux. — **Laborde** (J.) : Sur l'absorption d'oxygène dans la casse du vin. — 2 *août* 1897. — **Berthelot** : Sur les débuts de la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène. — **Moissan** (H.) : Sur l'analyse de l'aluminium et de ses alliages. — **Dehérain** (P.-P) : Sur la fixation et la nitrification de l'azote dans les terres arables, — **Haller** (A.) et **Guyot** (A.) : Sur le tétraméthyldiamidodiphényldianthranoltétraméthylediamidé symétrique de l'oxanthranol correspondant. — **Leduc** (A.) : Sur les poids atomiques de l'azote, du chlore et de l'argent. — **Sabatier** (Paul) : Déterminations thermochimiques relatives aux composés cuivriques. — **Collet** (A.) : Sur quelques cétones bromées. — **Gassmann** (Ch.) et **George** (Henry) : Observations sur la copulation des dérivés diazoïques avec les phénols. — **Effront** (Jean) : Sur la caroubinose. — **Guérin** (G.) : Sur un composé organique, riche en manganèse, retiré du tissu ligneux. — 9 *août* 1897. — **Le Bel** (J.-A) : Sur la forme cristalline des chloroplatinates de diamines. — **Collet** (A) : Sur quelques éthers cétoniques. — **Petit** (P.) : Produits de la saccharification de l'amidon par la diastase. — **Vignon** (Léo) : Sur un point de la théorie de la teinture. — **Battandier** et **Malosse** (Th.) : Sur un nouvel alcaloïde.

Bulletin de la Société chimique de Paris.

Août 1897. — **Barbier** (Ph). et **Leser** (G.) : Sur l'acétylméthylhepténone, Syn : méthyle-2, nonène-2, dione-6,8. — **Barral** (E.) : Un réaction colorée de l'acide disulfurique. — **Bertrand** (Gabriel) : Sur le pouvoir oxydant des sels manganeux et sur la constitution chimique de la laccase. — **Blattner** (N.) et **Brasseur** (J.) : Sur le dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine dans les phosphates. — **Franchimont** (A.-P.-N.) : Contribution à la connaissance des nitramines aliphatiques. — **Massol** (G.) : Etude thermique de l'acide subérique. — **Id.** : Etude thermique de l'acide sébacique. — **Id.** : Considérations générales sur les diacides normaux de la série oxalique. — **Ponsot** (A.) : Cryoscopie de précision. Correction de surfusion. Moyen de reconnaitre une bonne méthode cryoscopique. — **Id.** : Sur la cryoscopie du lait et des liquides de l'organisme. — **Reypailhade** (J. de) : Exis-

tence du corps protéique prévu par M. G. Bertrand dans la constitution des oxydases. — TASSILLY (E.) : Sur le dosage de la caféine dans le café. — ID. : Sur un nouveau procédé de dosage de la caféine dans le café.

Le Génie civil.

3 *juillet* 1897. — ROSSI (A.) : Le titane et ses composés, traitement des minerais titanifères en haut fourneau. — BATZ (A. DE) : La production minérale des Etats-Unis en 1896. — 24 *juillet*. — BATZ (R. DE) : Les mines d'or de l'empire russe. — GREANT (N.) : Recherche de l'oxyde de carbone dans l'air confiné; emploi du grisoumètre pour le dosage de ce gaz.

Journal de Pharmacie et de Chimie.

N° 12. — 15 *juin*. — LÉPINOIS (E.) : Action de l'iode sur les matières albuminoïdes. — CHEVRETIN : Présence du plomb dans certains sérums. — Tome VI, n° 1. 1er *juillet*. — VILLIERS (A.) : Procédé d'oxydation et de chloruration. — PETIT (A.) et POLONOVSKI : Isomérie de la pilocarpidine avec la pilocarpine. — PRUNIER (L.) : Préparation de l'éther. — CHARRIN (A.). Multiplicité des substances morbifiques produites par un même agent pathogène. — N° 2. — 15 *juillet*. — DENIGÈS (G.) : Recherche et dosage de l'acide borique dans le lait. — BORDAS (F.) et RACKOWSKI (S. DE) : Dosage de la glycérine par le bichromate de potasse. — VILLIERS (A.) : Destruction des matières organiques. — CAZENEUVE (P.) et HARDON : L'acide cafétannique. — DELÉPINE (M.) : Pseudo-calculs intestinaux.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (Berlin).

N° 10 1897. — PIUTTI (A.) : Sur l'*o* bromo-*p*-ethoxyphenylsuccinimide (bromopyrantine). — ERDMANN (Hugo) : Sur une méthode simple pour l'analyse quantitative à l'aide du téléphone. — KOSTANECKI (Von-St.) : Sur les 3' 4' dioxybenzalindandiones.—NIEMENTOWSKI (M. Kowalski von) : Sur l'amine de l'acide anthranilique. — RINMAN (E.-L.) : Sur les composés ditriazoliques de la cyanophénalylhdrazine et de la cyanhydrazine. — VOTOCEK (Emil) : Condensation du méthylfurol avec la phloroglucine. — BILTZ (Heinrich) : Le diiodoacétylène et le tetraiodéthylène. — BLEIER (O) : Sur un appareil d'analyse des gaz. — MARKOWNIKOFF : Remarques à M. Zelinsky : Recherches dans la série de l'hexaméthylène. — ID. : Sur l'action de l'acide iodhydrique sur quelques composés cycliques à haute température. — Id. : Sur le méthylcyclopentane d'origines diverses et quelques-uns de ses dérivés. — MJOEN (J.-Alfred) : Sur l'acide polyméthacrylique. — FISCHER (Emil) : Sur la phénylhydrazone de l'aldéhyde. — SZARVASY (Emerich) : Sur l'arséniomonoséléniure et la densité de vapeur du sélénium. — BAMBERGER (Eug.) : Sur la connaissance des diazoacides (alphylnitramine). — Id. : Notice sur la formylphénylhydrazine. — BLOMSTRAND (C.-W.) : Remarque sur les nouveaux travaux de Hantzsch. — ECKENROTH (Hugo) et KŒRPPEN (Georg) : Sur quelques dérivés de la sulfinide *o* benzoïque (saccharine). — BLEIER (O.) : Sur la combustion de l'azote. — MEYER (Victor) et MOLTZ (Wilhem) . Sur les transformations prétendues dans la série du mésitylène. — ID. : Sur l'acide *o* durolcarbonique. — MEYER (Victor) et WEIL (Hermann) : Sur un isomère de l'acide triphénylacrylique et la transformation de celui-ci en celui-là. WEIL (Hermann) : Contribution à la connaissance de la diacétone du mésitylène. — SCHOLL (Roland) : Sur un mode de formation des dérivés de l'isoxazolone de l'acétoaldéhyde et de l'isonitroisoacétone. — ID. et BAUMANN (Moritz) : Sur la connaissance de la 1-méthyl-3-oxymidoéthyl-2-isoxyazolononine. — PAWLEWSKI (Br.) : Sur l'infidélité de la réaction du gaïac sur la diastase active. — ESCALES (Richard) : Sur la préparation du chlorure d'aluminium. — KAHAN (M.) : Sur la diacétoalkamine. — KŒNIGS (Wilhelm) : Sur l'acide loiponique et l'acide hexahydrocinchoméronique. — ID. : Sur quelques dérivés du mérochinène et de l'acide cincholoiponique. — SCHIFF (Robert) et BETTI (M.) : Les produits de condensation de

la méthylisoxazolone avec l'aldéhyde et l'acétone. — **Szarvazy** (E.) et **Messinger** (C.) : Sur la grandeur moléculaire des composés arsénamphidés. — N° 11. — 28 juin 1897. **Freund** (Martin) : Recherches sur la thébaïne. — **Hantzsch** (A.) et **Perkin** (Mollwo) : Sur la connaissance des combinaisons diazoamidées. — Id. : Sur la transformation des groupes diazoïques. — **Henriques** (Rob.) : L'acide cérotinique et l'alcool cérylique. — **Ciamician** (Giacomo) et **Silber** (P.) : Sur la constitution des éléments de l'essence de céléri. — Id. : Sur l'acide sédalonique. — Id. : Sur l'acide sédalonique et le sédalonide. — **Hentschel** (W.) : Sur le chlorure d'azote. — **Hesse** (Julius) : Sur quelques dérivés de l'acétal. — **Rogow** (M.) : Sur quelques anilides de l'acide phtalique. — **Eibner** (A.) : Sur l'éthylidène diphénamine. — **Carleton** (W.-Williams) : La quantité d'acide carbonique qui se trouve dans l'atmosphère. — **Friedlaender** (P.) et **Taussig** (R.) : Sur quelques acides sulfoniques de l'α-naphtol. — **Blumenfeld** (S.) et **Friedlaender** (P.) : Sur une réaction générale des quinones aromatiques. **Löwy** (R.) : Sur la gallacétophénone. — **Ullmann** (G.) : Sur le naphtoacétocoumarane et ses produits de condensation. — **Dieckmann** (W.) : Sur le 1-2 diacétopentaméthylène (cyclopentandion 1-2). — **Auwers** (K.) : Notice sur quelques dérivés de l'acide *p* oxybenzoïque et anisique. — **Wislicenus** (Wilhelm) : Action de l'éther oxalique et de l'éthylate de sodium sur la quinaldine. — **Claisen** (L.) : Contribution à la connaissance de l'isoxazolone. — **Fischer** (Emil) : Appareil pour chauffer et agiter les tubes de verre fermés. — **Ruheman** (S.) et **Hemmy** (A.-S.) : Sur la connaissance de la pyrimidine. — **Knorr** (L.) : Rectification. — **Welt** (Ida) : Sur la conduite des dihalogénés envers la potasse alcoolique. — **Salzer** (Théod.) : Quelques sels de l'acide phtalique et ma théorie de l'eau de cristallisation. — **Paal** (C.) : et **Demeler** (C.) : Sur l'αα'-dyphénylpyridine et pipéridine. — **Stoermer** (R.) et **Prall** Fr.) : Sur l'amido-acétal disubstitué et la préparation de quelques bétaïnes et cholines homologues. — **Behr-Bregowski** (L.) : Sur quelques amidoacétones. — **Erlenmeyer** (E.) jeune : Sur les chlorhydrates des bases dyphényloxéthylamines. — Id. : Sur la formation des bases diphényloxethylamines par la benzaldéhyde d'une part et glycocolle respect. benzylamine d'autre part. — Id. : Sur la division de l'isohydrobenzoïne en composants optiquement actifs. — **Zelinsky** (N.) : Recherches dans la série de l'hexaméthylène. — Id. : Sur la semicarbazone de l'acétone cyclique.

American Chemical Journal (Baltimore).

Juin 1897. — **Maberg** (Charles-F.) : Les constituants du pétrole de Pensylvanie, de l'Ohio et du Canada, entre 150° et 220°. — Id. et **Hudson** (Edouard-J.) : Pouvoir réfringent des hydrocarbures et des dérivés chlorés décrits dans l'article précédent. — **Comstock** (William-I.) : Sur le réarrangement moléculaire des oximes au moyen de certains sels métalliques. — **Dunpaland** (Frédérick-L.) et **Phelps** (Isaac) : Action de l'urée et des amines primaires sur l'anhydride malique. — **Remsen** (Ira) et **Gray** (G.-W.) : Sur les chlorures isomères de l'acide *p*-nitro-*o*-sulfobenzoïque. — **Hall** (Vernon-J.) : Etude de l'hydroxyde ferrique précipité.

Zeitschrift für physiologische Chemie (t. XXIII, fasc. 2).

15 *mai*. — **Kustscher** (F.) : Physiologie de la phosphorescence (1 pl.). — Id. : Digestion de l'albumine. — **Spiro** (K.) et **Ellinger** (A.) : Antagonisme des substances coagulantes dans le sang. — **Mosse** (M.) : Les éthers contenus dans l'urine sous l'influence de quelques médicaments. — **Keinitzer** (F.) : Enzyme de l'orge, dissolvant la paroi cellulaire.

Le Gérant : C. NAUD.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

Tome II. N° 11. Novembre 1897.

LES

ACTUALITÉS CHIMIQUES

REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

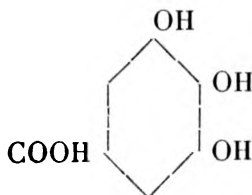
INFLUENCE DU GROUPE CÉTONIQUE SUR LE POUVOIR DÉVELOPPATEUR DES POLYPHÉNOLS

PAR

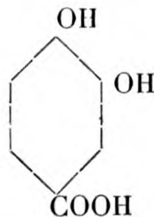
MM. LUMIÈRE Frères et SEYEWETZ

On a montré (1) que le groupe carboxylique COOH, substitué dans un noyau aromatique, atténue considérablement, et même dans certains cas détruit complètement les propriétés développatrices que lui confère l'introduction des oxhydriles phénoliques.

Ainsi : l'*acide gallique :*



L'*acide protocatéchique :*

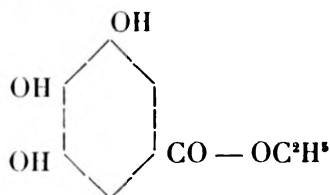


(1) A. et L. Lumière. — *Sur le développement en liqueur acide.* — Société française de photographie. — Janvier 1893.

bien que renfermant deux oxhydriles en ortho, ne sont pas des révélateurs, tandis que l'*acide pyrogallique* et la *pyrocatéchine* qui ne renferment pas de groupes carboxyliques, ont des propriétés développatrices.

On a démontré, d'autre part (1), que c'était au caractère fortement acide du carboxyle qu'il fallait attribuer cette influence, car, après éthérification de ce groupement, les propriétés développatrices apparaissaient de nouveau.

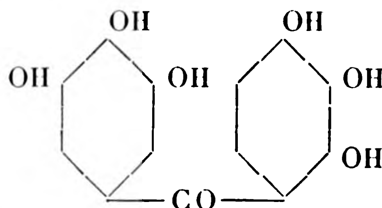
Ainsi le gallate d'éthyle



révèle l'image latente.

Nous avons recherché si la présence du groupe cétonique CO, doué aussi, comme on le sait, de propriétés acides, mais faibles, atténue également le pouvoir révélateur des polyphénols, ou bien s'il avait sur ceux-ci une action nulle permettant d'employer comme révélateurs certains composés oxycétoniques utilisés commercialement comme couleurs pour mordants métalliques. Ces corps sont obtenus facilement par condensation des acides phénols avec les phénols, et il semblerait, *a priori*, d'après ce que nous savons sur la fonction développatrice, qu'ils fussent des développateurs énergiques.

Ainsi parmi eux : l'*hexaoxydiphénylcétone* obtenue en chauffant l'*acide pyrogallique* et l'*acide gallique* vers 160° avec le chlorure de zinc :



et qui renferme deux résidus d'acide pyrogallique liés par le

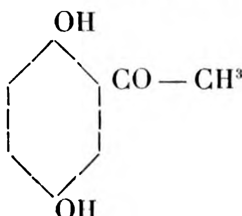
(1) A. et L. Lumière. — *Sur le dévevoppement en liqueur acide.* — *Idem.*

groupement cétonique, devait donc être, *a priori*, un développateur très énergique si le groupement CO était sans influence sur la fonction développatrice, puisque l'acide pyrogallique est un des meilleurs révélateurs connus. L'expérience n'a pas confirmé cette dernière prévision, car l'hexaoxydiphénylcétone ne révèle pas du tout l'image latente, ce qui prouve que le groupe CO peut, dans certaines conditions, détruire le pouvoir révélateur des oxydriles phénoliques.

Afin de rechercher dans quelles conditions particulières le phénomène peut se manifester, nous avons expérimenté d'abord les oxycétones les plus simples en leur comparant successivement des oxycétones de plus en plus riches en substitutions hydroxylées.

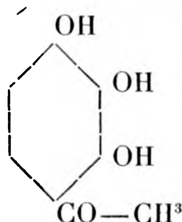
Voici, classées dans l'ordre croissant des poids moléculaires et des substitutions hydroxylées, les diverses oxycétones que nous avons essayées au point de vue de leurs propriétés révélatrices.

1° ***Chinacétophénone*** (Dioxyacétophénone) :



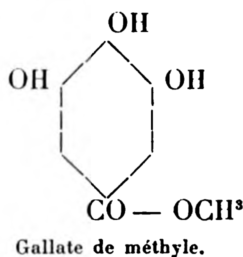
Cristaux jaunâtres fondant à 202°, obtenus en condensant l'*hydroquinone* et l'*acide acétique* en présence du chlorure de zinc. *Ce corps dissous dans les alcalis développe l'image latente d'une façon à peu près comparable à l'hydroquinone.*

2° ***Gallacétophénone*** (Jaune d'alizarine C) (Trioxyacétophénone).



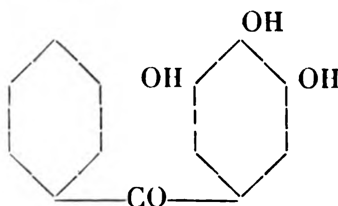
Produit de condensation de l'*acide pyrogallique* et de l'*acide acétique*, obtenu en chauffant ces deux corps vers 146-150° en présence du chlorure de zinc. Il est formé de cristaux blancs nacrés fondant à 168°.

Ce corps en solution alcaline, développe énergiquement l'image latente et donne des résultats comparables à ceux fournis par le *gallate de méthyle* dont il a une constitution très voisine.



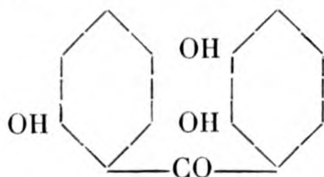
Gallate de méthyle.

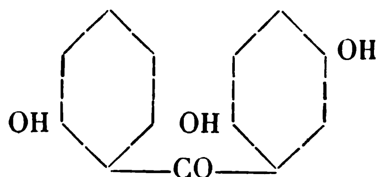
3° ***Trioxybenzophénone*** (3.4.5.) ou jaune d'alizarine A :



Produit de condensation de l'*acide gallique* et de l'*acide benzoïque* obtenu en chauffant ces composés vers 145°, en présence du chlorure de zinc. *En solution alcaline ce corps développe l'image latente*, mais plus faiblement que la gallacétophénone.

4° — Nous n'avons pas pu essayer les *produits de condensation de la pyrocatéchine ou de l'hydroquinone avec l'acide salicylique* qui répondraient aux formules



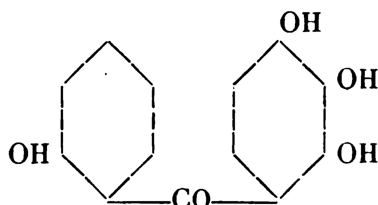


car ces corps ne prennent pas naissance dans la condensation et on obtient des anhydrides :



et ces derniers corps ne renfermant plus la fonction développatrice ne développent naturellement pas.

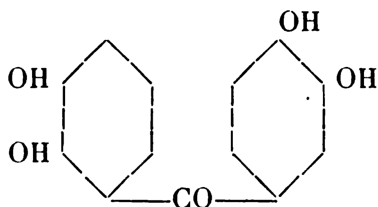
5° ***Tétraoxybenzophénone*** (2, 3, 4, 2[1]) :



Produit de condensation de l'*acide pyrogallique* et de l'*acide salicylique* obtenu en chauffant ces deux corps en présence du chlorure de zinc vers 145°.

Il se présente sous forme de paillettes jaune-verdâtre fondant à 149°. *Ce composé en solution alcaline ne développe pas du tout l'image latente.*

6° ***Tétraoxybenzophénone*** (3. 4. 2[1]. 3[1]). ***Produit de condensation de l'acide protocatéchique et de la pyrocatéchine :***

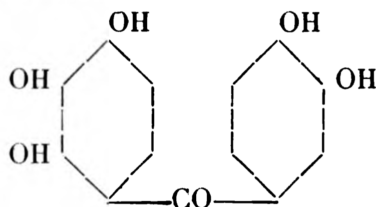


obtenu en chauffant ces corps vers 150° en présence du chlorure de zinc.

Il se présente en paillettes jaunâtres, fondant à 227-228°.

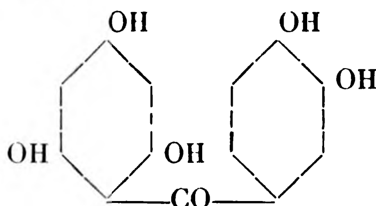
Ce composé en solution alcaline ne développe pas du tout l'image latente.

7° ***Pentaoxybenzophénone. Produit de condensation de l'acide pyrogallique et de l'acide protocatéchique:***



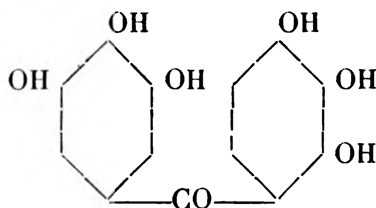
Obtenu en chauffant ces substances en présence du chlorure de zinc vers 150°. Il se présente en paillettes jaunâtres fondant à 145°. *Cette substance, en solution alcaline, ne révèle pas l'image latente.*

8° ***Acide morintannique*** extrait du bois jaune.



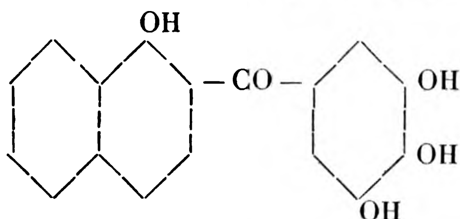
Peut être considéré comme un produit de condensation de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine. Il est en cristaux jaune clair fondant à 200°. *En solution alcaline ne développe pas l'image latente.*

9° ***Hexaoxybenzophénone*** (Anhydropyrogallolcétone).



Produit de condensation d'une molécule d'*acide gallique* et d'une molécule d'*acide pyrogallique*. Poudre cristalline brun clair, fond en se décomposant. *En solution alcaline, ne développe pas l'image latente.*

10° ***Tétraoxyphénylnaphtylcétone. Jaune d'alizarine W:***



Produit de condensation de l'*acide gallique* avec l'α *naphtol*. *Cette substance, en solution alcaline, ne développe pas l'image latente.*

Conclusions. — Il résulte de l'étude des propriétés développatrices des corps précédents : 1° *que le groupement cétonique substitué dans un noyau renfermant une ou plusieurs fonctions phénoliques développatrices ne modifie pas sensiblement les propriétés que lui confèrent ces fonctions, lorsque ce groupe cétonique est soudé d'autre part à un résidu gras ou à un noyau aromatique ne renfermant pas d'oxhydrile;*

2° *Le pouvoir révélateur est détruit, dès qu'une ou plusieurs substitutions hydroxylées ont lieu dans ce deuxième noyau aromatique, quelle que soit la position relative des oxhydriles.*

En résumé, on ne peut donc pas, comme on aurait pu le croire, *a priori,* augmenter le pouvoir développateur d'un polyphénol en lui soudant un deuxième noyau polyphénolique par l'intermédiaire d'un groupe cétonique, mais au contraire dans ce cas le pouvoir développateur est complètement détruit.

On conçoit enfin que l'étude des propriétés révélatrices d'une polyoxycétone pourra donner dans une certaine mesure des renseignements sur sa constitution et permettre, particulièrement dans le cas d'oxycétones formées par des noyaux aromatiques soudés entre eux par le carbonyle, de reconnaître *a priori* si tous les groupes oxhydriles sont substitués dans un même noyau ou bien dans deux noyaux différents.

REVUE DES PROGRÈS RÉCENTS

ACCOMPLIS PAR

LA CHIMIE DES TERPÈNES

ET

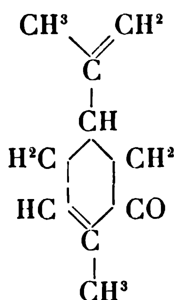
L'INDUSTRIE DES HUILES ESSENTIELLES

PAR MM. J. DUPONT ET E. CHARABOT

III. — Cétones (1).

Groupe de la Carvone.

La carvone (ou carvol), cétone $C^{10}H^{14}O$ à laquelle MM. Tiemann et Semmler ont été conduits à assigner la constitution suivante :



accompagne généralement le limonène dans les huiles essentielles. Ce fait mérite d'être signalé à côté de la propriété que possèdent les terpènes du groupe du limonène de fournir des composés isonitrosés identiques à la carvoxime et donnant naissance à la carvone par ébullition avec l'acide sulfurique dilué.

(1) Voir le numéro d'octobre.

Cette cétone fait partie constituante des essences de carvi, d'aneth, de kuro-moji, de menthe verte, et y joue un rôle très important.

Il serait donc intéressant de pouvoir la doser dans les huiles essentielles. Malheureusement, toutes les méthodes proposées à cet effet sont également insuffisantes.

Le procédé de Benedickt et Strache, qui consiste à déterminer les quantités de phénylhydrazine entrant en combinaison avec la substance à doser, donne de bons résultats lorsqu'il s'agit d'évaluer la teneur d'une essence d'amandes amères en aldéhyde benzoïque, d'une essence de cumin en aldéhyde cuminique, d'une essence de rue en méthylnonylcétone, mais il conduit, dans le cas de la carvone, à des nombres beaucoup trop faibles.

MM. Kremers et Schreiner (*Ph. Review*, t. XIV, n° 4) ont préconisé une méthode basée sur ce fait que la carvone donne une oxime moins volatile dans la vapeur d'eau que les éléments qui l'accompagnent. D'après les chimistes de Schimmel, cette méthode n'est pas plus rigoureuse que la précédente; il résulte de leur travail qu'une certaine proportion de carvoxime passe pendant toute la durée de la distillation, sans compter qu'il est fort difficile de juger à quel moment précis il faut arrêter l'opération.

Essence de carvi. — Schimmel et C°, de Leipzig, ont fait de très intéressantes expériences sur des essences provenant de carvi cultivé dans leur domaine de Miltitz.

Les propriétés de ces essences étaient les suivantes:

	POIDS spécifique à 15°	N_D à 17°	DÉVIATION optique l = 100mm
N° 1. Essence obtenue avec des plantes fraîches en fleurs sur le point de porter des semences, coupées avec de longues tiges	0,882	1,48306	+ 65°12′
N° 2. Essence extraite de plantes provenant de la même coupe, mais uniquement de l'herbe.	0,88	1,5083	+ 20°36′
N° 3. Essence extraite de plantes à un état de développement très avancé mais avant la maturité complète	0,9154	1,48825	+ 63°6′

Dans l'essence n° 2, qui ne possédait qu'une faible odeur de carvi, on n'a pu déceler ni carvone ni limonène. La majeure partie a distillé entre 230 et 270°.

L'échantillon 1 renfermait une forte proportion de limonène, c'est ce qui explique sa faible densité. Au contraire, dans l'échantillon 3 c'était la carvone qui dominait. Néanmoins, les pouvoirs rotatoires de ces deux essences étaient peu différents, cela provient sans doute de ce que la dernière renfermait une plus grande quantité de produit passant entre 240 et 270°, produit que les auteurs n'ont pas encore obtenu à l'état pur.

On est, jusqu'à un certain point, autorisé à conclure que la carvone est un produit de progression du limonène.

Outre le limonène et la carvone on a pu extraire de ces deux essences un corps appartenant probablement à la série des paraffines et cristallisant dans l'alcool en houppes blanches fusibles à 64°.

Essence d'aneth. — Nous signalerons, à propos de l'apiol, la présence d'un isomère de ce corps dans l'essence d'aneth des Indes orientales. On pouvait, à priori, être tenté d'attribuer la différence qui existe entre les odeurs des essences de carvi et d'aneth allemandes à la présence, dans cette dernière, d'une certaine proportion d'apiol d'aneth, mais il résulte d'observations faites par les chimistes de Schimmel qu'il n'en est rien. C'est dans la présence du phellandrène, déjà caractérisé dans une essence d'aneth d'origine anglaise, que les auteurs pensent trouver l'explication de cette différence. Il convient d'ajouter cependant que ce carbure n'a pas encore été trouvé dans l'essence allemande.

Essence de menthe crépue. — Kremers et Schreiner (*Ph. Review*, t. XIV, p. 244) recommandent le dosage de la carvone pour reconnaître la fraude de cette essence au moyen de celles de cèdre et de gurjum dont la présence en proportions convenables ne modifie pas sensiblement les constantes physiques du produit pur.

Schimmel fait remarquer avec raison que ce dosage ne peut s'effectuer par distillation fractionnée, car la carvone a un point d'ébullition très voisin de celui du sesquiterpène contenu dans

les essences servant à opérer la sophistication. La méthode à l'oxime ne peut également être employée, le sesquiterpène entraînant avec lui un peu de carvoxime qu'il retient ensuite en dissolution. Schimmel ajoute qu'on peut reconnaître cette fraude en recherchant, à l'aide de la réaction de Wallach, le sesquiterpène dans la fraction passant avant la carvoxime dans l'entraînement au moyen de la vapeur d'eau.

Groupe de la Fenone.

En dehors du travail de MM. Mahla et Tiemann (*D. Ch. G.*, t. XXIX, p. 2807) sur quelques produits dérivés des oximes du camphre et de la fenone, nous n'avons rien de nouveau à signaler relativement à l'histoire de ce dernier corps (1).

Essence de fenouil. — M. John C. Umney (*Ph. Journ.*, t. LVII, p. 91) a obtenu, par distillation du fenouil du Japon, 2,7 p. 100 d'une essence de poids spécifique 0,975 à 15°, déviant de + 15°,5 pour une longueur de 100 millimètres et renfermant 10,2 p. 100 de fenone, ce qui montre que cette essence ne diffère pas sensiblement des essences d'autre provenance.

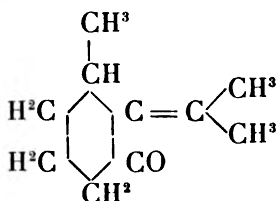
M. Tardy a fait récemment, à la Société Chimique de Paris, une communication sur l'essence de fenouil amer français. (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. XVII, p. 660.) Il y a décelé du térébenthène dextrogyre, du cymène, un carbure qui est très probablement le phellandrène, de la fenone, de l'estragol, de l'anéthol, de l'aldéhyde anisique, de l'acétone anisique, de l'acide anisique, et un produit cristallisé dont l'étude n'est pas encore faite. L'auteur se propose de donner, dans une note ultérieure, les résultats relatifs aux essences de fenouil d'Algérie et de l'étranger.

Groupe de la Pulégone.

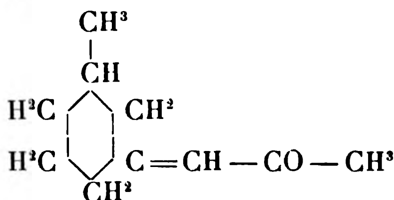
Les grandes ligne de l'histoire de la pulégone ont été tracées dans cette Revue (2). Depuis, M. Wallach a constaté (*D. Ch. G.*, t. XXIX, p. 2955) que les produits du dédoublement hydrolytique

(1) Voir E. Charabot, *Act. Chim.*, t. I, p. 251.
(2) E. Charabot, *Act. Chim.*, t. I, p. 239.

de la pulégone sont susceptibles de donner, par condensation, une cétone isomérique avec le produit naturel. Cette pulégone synthétique est, ou bien une orthopulégone



ou bien une pseudopulégone



Sa semicarbazone, chauffée avec l'acide sulfurique étendu, donne une cétone ayant l'odeur de la pulégone, mais bouillant à 214-215°, c'est-à-dire plus bas que le produit naturel. Par réduction il se forme, non pas, comme dans le cas de la pulégone, un alcool $C^{10}H^{20}O$, mais le pulégol $C^{10}H^{18}O$ bouillant à 215° et donnant naissance, sous l'action de l'anhydride phosphorique, à un carbure $C^{10}H^{16}$ bouillant à 175-176°. Si l'on admet la première formule pour la pulégone synthétique, cet hydrocarbure sera le premier orthoterpène.

Les acides décomposent la pulégone synthétique en acétone et méthylhexanone; l'aldéhyde benzoïque donne avec elle, en présence d'agents de condensation, le corps $C^{10}H^{14}O = CH.C^6H^5$ fondant à 83-84°.

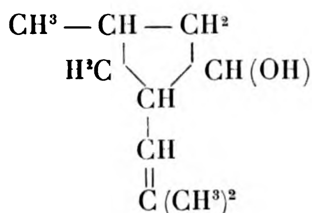
L'auteur a caractérisé, parmi les produits secondaires de la préparation de cette pulégone, une cétone dicyclique $C^{14}H^{22}O$ décrite antérieurement, ainsi qu'un corps résultant de la condensation d'une molécule de méthylhexanone avec deux molécules d'acétone. Une combinaison correspondante prend naissance lorsqu'on condense la méthylhexanone avec l'oxyde de mésityle.

Il est intéressant de signaler ici un travail qui a fait faire un grand pas à la question de la synthèse de la pulégone. La méthyl-

hexanone n'avait été obtenue que par dédoublement de la pulégone; tout récemment, MM. Einhorn et Ehret (*Lieb. Ann.*, t. CCVC, p. 181) l'ont préparée par distillation de l'acide β-méthylpimélique sur de la chaux vive. Le produit ainsi obtenu est inactif et doit dès lors être considéré comme la β-méthylcyclohexanone racémique, ce qui explique certaines différences qui existent entre les constantes physiques de ce corps et celles de la méthylhexanone dérivée de la pulégone.

MM. Tiemann et Schmidt (*D. Ch. G.*, t. XXX, p. 22) ont fait une étude comparative des propriétés de la pulégone et de celles de leur isopulégone. Le produit naturel donne de la menthone par réduction au moyen du sodium et de l'alcool, tandis que la même réduction n'est pas observée avec le composé iso, comme d'ailleurs avec la pulégone synthétique de Wallach. L'isopulégone ne se combine pas avec les bisulfites; elle donne, avec l'hydroxylamine, deux oximes isomériques $C^{10}H^{17}AzO$ fondant l'une à 120-121°, l'autre à 134°. En outre, l'isopulégone, agitée pendant longtemps avec une solution d'hydrate de baryte, se transforme en pulégone identique avec le produit naturel.

Il résulte de l'ensemble de ces faits que les deux pulégones sont des individus chimiques distincts. Leur différence ne peut pas s'expliquer par une isomérie superposable, puisque tous leurs dérivés correspondants dévient dans le même sens le plan de polarisation de la lumière; l'hypothèse d'une isomérie cis-trans est également à rejeter. Les auteurs ont alors admis que la condensation a lieu de façon à donner naissance, pour l'isopulégol, à un noyau pentagonal :



qui, dans l'isopulégone, serait susceptible, sous l'influence des alcalis, de se transformer en un noyau hexagonal, celui de la pulégone.

Groupe de la Thuyone.

Cet isomère du camphre a été extrait par M. Bruylants de l'essence de tanaisie ; M. Vallach appela *thuyone* une cétone $C^{10} H^{16} O$ extraite de l'essence de thuya ; enfin M. Semmler a rencontré un corps de même composition dans les essences de tanaisie, de sauge, d'absinthe et l'a nommé selon son origine, *tanacétone, salvione* ou *absinthone*. Toutes ces substances ayant donné les mêmes dérivés, on a dû conclure à leur identité.

Rappelons en outre, pour rendre compréhensible ce qui va suivre, que la thuyone, oxydée au moyen du permanganate de potassium, a donné jadis à Semmler un acide cétonique $C^{10} H^{16} O^3$ fournissant deux oximes isomériques. Wallach avait obtenu aussi deux acides α et β cétoniques donnant respectivement des oximes α et β identiques à celles de Semmler.

L'étude de ces acides vient d'être reprise par M. Wallach d'une part, MM. Semmler et Tiemann d'autre part.

M. Wallach (*D. Ch. G.*, t. XXX, p. 423) a montré que, en opérant à basse température, c'est toujours l'acide α thuyacétonique qui prend d'abord naissance. Cet acide est saturé et se transforme, sous l'action du brome, en solution alcaline, et par élimination de bromoforme, en acide dicarbonique également saturé.

Si, au contraire, on effectue l'oxydation à température élevée, on obtient l'acide β thuyacétonique, non saturé, qui prend aussi naissance quand on soumet l'acide α à l'influence de la chaleur ou des acides minéraux. L'action du brome en solution alcaline est analogue à celle qui se produit avec l'isomère α, on obtient l'acide dicarbonique non saturé correspondant.

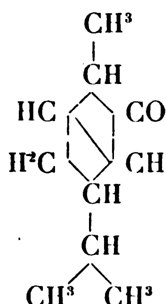
Le fait de la transformation facile de l'acide saturé α en son isomère non saturé β, ainsi que le passage à un acide dicarbonique saturé, l'acide α-thuyacétogène dicarbonique, au moyen de l'acide α thuyacétonique, montrent que ce dernier acide renferme une liaison mobile, pouvant donner naissance à une liaison éthylénique. Quelque chose d'analogue doit se produire quand on passe de la thuyone à l'isothuyone et à la carvothuyone.

Le permanganate à froid attaque plus facilement l'isothuyone que la thuyone ; il se forme tout d'abord l'acide saturé isothuyacé-

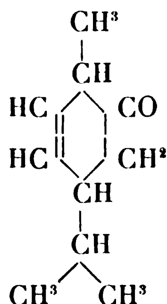
tonique bouillant à 271-273° qui, sous l'action du brome en solution alcaline, donne de l'acide pimélique (isopropylsuccinique).

L'isothuyone est transformée, par réduction, en thuyamenthone $C^{10} H^{18} O$ qui, par oxydation, donne un acide cétonique $C^{10} H^{18} O^3$ dont l'auteur se propose de poursuivre l'étude.

Ces faits s'expliquent facilement en admettant, pour la thuyone, la formule de structure proposée il y a quelque temps par M. Semmler :



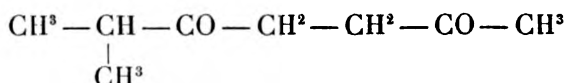
L'isothuyone aurait alors pour formule



M. Wallach termine en ébauchant l'étude de la cétone $C^9 H^{16} O$ qui prend naissance par distillation sèche des acides thuyacétoniques.

MM. Semmler et Tiemann (*D. Ch. G.*, t. XXX, p. 429) arrivent aux mêmes conclusions que M. Wallach quant aux acides thuyacétoniques. Ils ont, en particulier, fait une fort intéressante étude de l'isomère β et apporté de nouveaux arguments en faveur de la formule de Semmler.

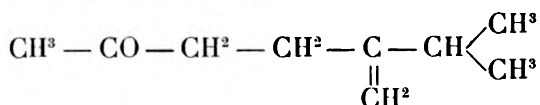
L'acide β-thuyacétonique a donné, par oxydation manganique, une cétone saturée, la méthylcétone de l'acide ω-diméthyllévulique (méthyl-2 heptanedione 3-6).



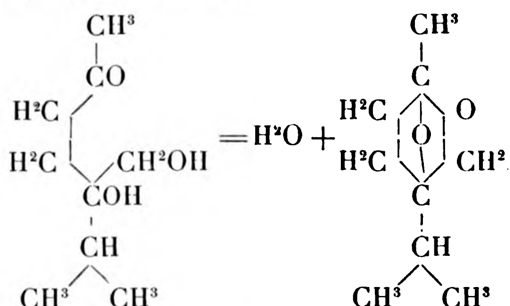
L'hypobromite transforme cette dicétone en acide ω-diméthyllévulique en même temps que du bromoforme prend naissance.

L'oxydation de l'acide β-thuyacétogènedicarbonique par la quantité théorique de permanganate conduit aussi à l'acide ω-diméthyllévulique.

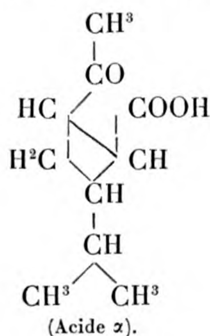
On sait que, par distillation sèche, l'acide β-thuyacétonique perd CO^2 en donnant naissance à une cétone non saturée, la thuyacétone; les auteurs attribuent à cette cétone la constitution



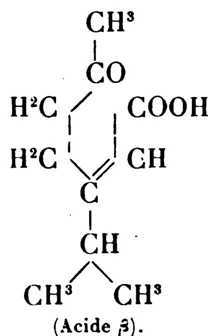
Oxydée au moyen du permanganate de potassium, le thuyacétone se transforme surtout en un glycol cétonique donnant un dioxyde par distillation dans le vide



La formule de Semmler conduit, en vertu des remarques faites, aux constitutions suivantes pour les acides α et β-thuyacétoniques, le premier saturé, le second non saturé :

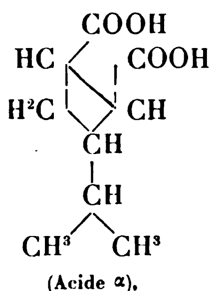


(Acide α).

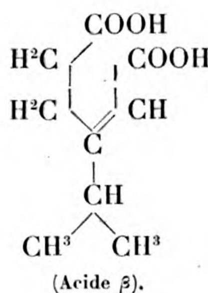


(Acide β).

Il en résulte pour les acides α et β-thuyacétogènedicarboniques les schémas suivants :

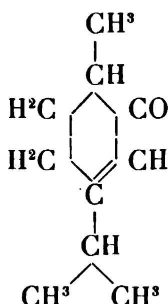


(Acide α).



(Acide β).

Le passage de la thuyone à la carvothuyone s'explique aussi par la formation d'une double liaison :



Essence d'absinthe. — Ce produit dont on ne connaissait jusqu'à présent qu'un seul constituant : la thuyone, vient d'être l'objet d'un examen plus approfondi de la part des chimistes de Schimmel. Des données analytiques très précieuses ressortent de cette étude.

L'huile essentielle, préalablement saponifiée, a été débarrassée, au moyen du bisulfite de sodium, de la majeure partie de sa thuyone, puis soumise à la distillation fractionnée.

Une faible partie de l'essence distille entre 158 et 168°; le phellandrène a été décelé dans cette fraction qui paraît aussi renfermer des traces de pinène, mais en si petite quantité qu'on n'a pu le caractériser nettement. La présence de ce corps permet donc de conclure à l'adultération. Les auteurs indiquent que si l'on distille 10 p. 100 d'une essence d'absinthe, ces 10 p. 100 doivent se dissoudre dans deux volumes d'alcool à 80°; dans le cas

contraire l'essence a été fraudée au moyen de l'essence de térébenthine.

Une deuxième fraction distille entre 200 et 203°, c'est la thuyone; la fraction suivante, qui passe entre 210 et 215°, consiste en thuyol $C^{10}H^{17}OH$.

Enfin, dans la partie qui bout entre 260 et 280°, on a pu caractériser le cadinène au moyen du point de fusion 117-118° de son chlorhydrate.

Le thuyol existe, dans l'essence d'absinthe, dans la proportion de 13,9 p. 100 à l'état d'éther composé, et de 10,3 p. 100 à l'état libre.

IV. — Phénols et dérivés phénoliques.

Groupe du Thymol et du Carvacrol.

MM. E. Kremers et O. Schreiner (*Ph. Review*, t. XIV, p. 221) ont perfectionné le procédé de dosage du thymol et du carvacrol préconisé par MM. Messinger et Vortmann (*D. Ch. G.*, t. XXIII, p. 2753). Ce procédé consiste à précipiter par l'iode le thymol en solution alcaline et à titrer ensuite l'excès d'iode. Pour doser le thymol il convient d'opérer de la façon suivante :

5 c. c. d'essence sont pesés dans une burette graduée en dixièmes de c. c. et munie d'un bouchon de verre. On étend ensuite d'un égal volume d'éther de pétrole, on agite fortement avec une solution de soude à 5 p. 100, on laisse reposer, on vide la solution alcaline dans un ballon jaugé de 100 c. c. et on épuise de même, à la soude, jusqu'à ce que le volume de l'essence reste invariable. On ajoute alors au liquide du ballon la même solution de soude, de façon à amener le volume à 100 c. c. (ou, si c'est nécessaire, à 200 c. c.)

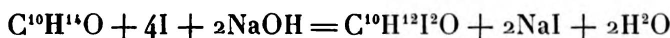
On prélève 10 c. c. de cette solution qu'on verse dans un ballon de 500 c. c. et on ajoute un léger excès d'une solution décinormale d'iode; le thymol se trouve ainsi précipité sous forme d'une combinaison rouge. On reconnaît que la quantité d'iode versée est suffisante à ce que quelques gouttes du liquide ne prennent pas, par addition d'acide chlorhydrique, un aspect laiteux

provenant du thymol précipité, mais conservent la couleur de l'iode.

Après addition d'acide chlorhydrique dilué, on complète avec de l'eau le contenu du ballon à 500 c. c.

On titre, dans 100 c. c. de la liqueur filtrée, l'excès d'iode au moyen d'une solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

L'équation qui rend compte de la réaction est la suivante :



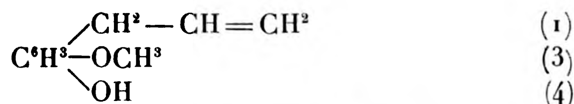
$$C^{10}H^{14}O + 4I + 2NaOH = C^{10}H^{12}I^{2}O + 2NaI + 2H^{2}O$$

Les calculs de l'analyse sont faciles à faire.

Lorsqu'il s'agit du carvacrol, il faut, après avoir ajouté l'iode, agiter énergiquement et filtrer, car l'iodure de carvacrol se précipite à l'état laiteux.

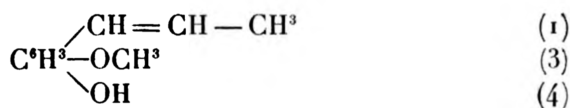
Groupe de l'Eugénol et du Bételphénol.

L'eugénol



$$C^6H^3\begin{cases} CH^2 - CH = CH^2 & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

se transforme, par ébullition avec la potasse alcoolique, en son isomère propénylique l'iso-eugénol.



$$C^6H^3\begin{cases} CH = CH - CH^3 & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

Cette isomérisation s'obtient avec de meilleurs rendements en versant l'eugénol sur la potasse fondue. M. Gassmann préconise un procédé consistant à faire bouillir l'eugénol avec l'amylate de sodium pendant une vingtaine d'heures.

M. Moureu (*C. R.*, t. CXXI, p. 721) s'est proposé d'établir, par synthèse directe, la constitution de l'eugénol. Ce n'était, en effet, que par exclusion que la forme allylique $CH^2 - CH = CH^2$ avait été attribuée à la chaîne latérale hydrocarbonée qui figure dans la formule de l'eugénol. En faisant réagir l'iodure d'allyle sur le vératrol en présence de la poudre de zinc, il y a eu fixation du

radical allyle sur le vératrol (éther diméthylique de la pyrocatéchine). L'auteur a montré ensuite que l'allylvératrol obtenu était identique avec le méthyleugénol dont la synthèse s'est trouvée ainsi réalisée. La constitution de l'eugénol en découle immédiatement : ce phénol est un allylgaïacol.

Essence de culilavan. — Schimmel a distillé l'écorce de cinnamomum culilavan et obtenu 4 p. 100 d'une essence à odeur d'eugénol et de poids spécifique 1,051. Il résulte de l'étude chimique qui en a été faite, que cette essence renferme notamment de l'eugénol à côté du méthyleugénol et d'une petite quantité de produits moins denses que l'eau.

Essence de girofle. — Il a été observé chez Schimmel, au cours de la distillation de clous de girofle, que, en cohobant l'eau, il passe un liquide léger à odeur d'alcool et de furfurol.

On a pu caractériser dans ce liquide l'alcool méthylique par son point d'ébullition 65°,5-66° et par sa transformation en oxalate de méthyle fondant à 54° ; le furfurol a été identifié par son point d'ébullition 162°, par sa transformation en phénylhydrazone fondant à 96° et par la réaction colorée très intense qu'il donne avec l'aniline et la toluidine.

Cette étude a été reprise quelques mois plus tard dans le but de découvrir quel est l'élément qui communique à l'essence de girofle son arome particulier. Ce corps a été trouvé dans les premières fractions de l'essence qui donnent une combinaison avec le bisulfite. La fraction bouillant entre 150 et 155°, débarrassée du furfurol, consiste en un produit qui distille à 151-152° et dont la composition répond à la formule $C^7 H^{14} O$. Ce corps a une odeur de fruits très pénétrante et a été identifié avec la méthylamylcétone normale (heptanone 2) ; il est contenu dans l'essence de girofle à la dose de moins de 1 p. 100.

Outre cette cétone, il existe encore, dans l'essence de girofle, un produit bouillant avant l'eugénol et dont l'étude est poursuivie actuellement au laboratoire de Schimmel.

Groupe de l'Anéthol et de l'Estragol.

L'anéthol, qui est l'éther méthylique du parapropénylphénol, a été obtenu par synthèse, ainsi que deux de ses homologues, par MM. Moureu et Chauvet (*C. R.*, t. CXXIV, p. 204). Un mélange d'aldéhyde anisique, d'anhydride propionique et de propionate de sodium a été chauffé à 200° ; dans ces conditions, il s'est formé tout d'abord de l'acide paraméthoxyphénylcrotonique qui se décompose ensuite pour donner de l'anéthol et de l'acide carbonique.

Les deux savants français ont obtenu de la même façon le paraméthoxybuténylbenzène et le paraméthoxypenténylbenzène, tous deux possédant l'odeur de l'anis.

Rappelons que M. Moureu avait déjà, l'année dernière, préparé, pour la première fois, les isomères ortho et méta de l'anéthol en chauffant les éthers méthyliques de l'aldéhyde salicylique et de l'aldéhyde méthaoxybenzoïque avec du propionate de sodium et de l'anhydride propionique.

M. Grimaux (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. XV, p. 778) a obtenu, par saturation de l'anéthol avec l'acide chlorhydrique, du métanéthol fondant à 132° et des produits huileux secondaires.

L'estragol, isomère allylique de l'anéthol, se trouve à côté de ce dernier corps dans un certain nombre d'essences.

Essence d'anis. — L'essence d'anis de Russie a été, de la part de MM. Bouchardat et Tardy (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. XV, p. 612), l'objet d'une intéressante étude. Ces savants ont montré que, indépendamment de l'anéthol, cette huile essentielle renferme encore une certaine proportion d'estragol, ainsi que 1 p. 100 de fenone.

La présence de ce dernier corps dans l'essence pure est cependant encore contestée par les chimistes de Schimmel, qui ont d'ailleurs la preuve que l'essence d'anis est souvent falsifiée au moyen du stéaroptène de l'essence de fenouil ; l'essence du commerce est en effet fortement dextrogyre, tandis que le produit pur dévie d'environ 1° 50′ vers la gauche le plan de polarisation

de la lumière. Il y a donc lieu de rechercher cette fraude dans toutes les essences à bas prix.

Essence de basilic (ocymum basilicum L.). — L'essence de basilic de Grasse a été étudiée récemment par MM. J. Dupont et J. Guerlain (*C. R.*, t. CXXIV, p. 309). Par distillation fractionnée deux portions principales ont été obtenues : l'une bouillant entre 195 et 200°, l'autre entre 205 et 215°.

La fraction 195-200°, qui constitue environ les 60 centièmes de l'essence et répond à la formule $C^{10}H^{18}O$, a été identifiée avec le linalol gauche par l'examen de ses constantes physiques et de ses propriétés chimiques.

Dans la fraction distillant entre 205 à 215°, MM. Dupont et Guerlain ont pu caractériser l'estragol (paraméthoxyallylbenzène) au moyen de sa transformation en anéthol et par la formation d'acide anisique par oxydation.

MM. J. Bertram et H. Walbaum (*Archiv der Ph.*, t. CCXXXV, p. 176) ont, de leur côté, fait l'étude d'une essence provenant de l'île de la Réunion. Elle renfermait 60 p. 100 d'estragol et, comme produits secondaires, du pinène, du camphre et du cinéol.

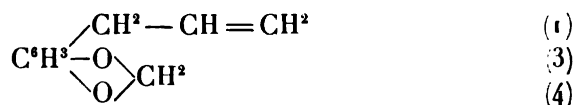
Ces derniers auteurs ont montré en outre que l'essence allemande renferme aussi de l'estragol, mais seulement dans la proportion de 25 p. 100, ainsi que du cinéol ; ils n'ont pu y déceler le camphre, tandis qu'ils y ont rencontré un alcool dont ils n'ont pas établi l'identité à cause du peu de matière dont ils disposaient.

MM. Bertram et Walbaum, se basant sur les observations de MM. Dupont et Guerlain, pensent que cet alcool est du linalol.

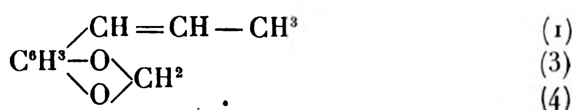
L'ensemble de ces travaux nous a conduits à ranger l'essence de basilic dans le groupe de l'estragol.

Groupe du Safrol.

Le safrol répond à la formule



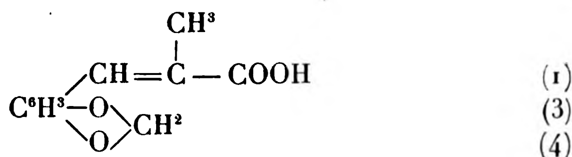
On peut le transformer, ainsi qu'il a été dit pour l'eugénol, en son isomère propénylique l'isosafrol



qui donne, par oxydation, le pipéronal.

La source industrielle du safrol est l'essence de camphre, qui devient de plus en plus rare, au point que le prix de cette essence a doublé dans l'espace d'une année.

La synthèse de l'isosafrol a été réalisée par M. Moureu (*C. R.*, t. CXXII, p. 792) en décomposant par la chaleur l'acide méthylènehomocaféique :



Essence de sassafras. — MM. Bertram et Walbaum ont repris l'étude de cette essence. Le safrol (80 p. 100) a été séparé, l'eugénol (0,5 p. 100) caractérisé par le point de fusion de sa combinaison benzoylée, et le reste soumis à la distillation fractionnée.

La première portion (155-175°), 10 p. 100 environ, est un mélange de pinène et de phellandrène ; la deuxième (200-220°), 6,8 p. 100, renferme du camphre droit ; la troisième, bouillant à 230°, est du safrol ; enfin dans la fraction 260-270° un sesquiterpène a pu être caractérisé.

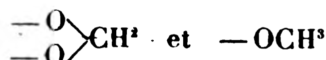
Il est intéressant de remarquer que les essences de sassafras et de camphre renferment à peu près les mêmes éléments, mais dans la première c'est le safrol qui domine.

M. Flückiger a montré que l'essence de feuilles de sassafras contient principalement du citral.

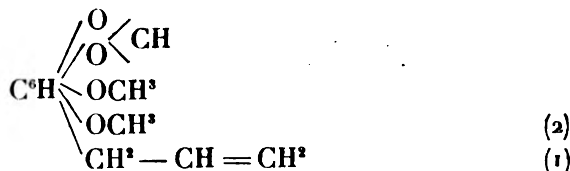
Groupe de l'Apiol.

L'essence d'aneth des Indes orientales renferme, d'après un récent travail de MM. Ciamician et Silber, un nouvel apiol qui

ne diffère de l'apiol de l'essence de persil que par les positions respectives des résidus

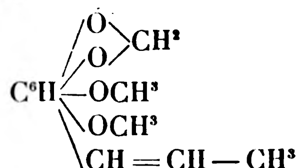


dans la formule



Ces positions seraient, pour l'un des deux apiols (5) (4), pour l'autre (4) (5).

Chacun de ces deux corps peut être isomérisé et transformé en isoapiol correspondant



L'essence de bois de camphre du Vénézuela, dont la densité est de 1,155 et le pouvoir rotatoire de + 2°40′, renferme, d'après Schimmel, 90 p. 100 d'apiol identique à l'apiol de l'essence de persil.

V. — Cinéol et Camphre.

Groupe du Cinéol (Eucalyptol).

M. Hirschsohn (*Ph. Zeitschr. f. Rüssl.*, 1893, p. 419) a montré la propriété que possède le cinéol de donner, avec l'iodol, une combinaison cristallisée dont la composition restait encore à établir.

La question vient d'être reprise incidemment par MM. Bertram et Walbaum à propos de leurs recherches sur l'essence de basilic. Les savants allemands ont reconnu que le cinéol et l'iodol se combinent à molécules égales pour donner des cristaux répondant à la formule $C^4I^4Az\text{-}H.\ C^{10}H^{18}O$.

Essence de cardamome du Bengale (Amomum aromaticum Roxb.). — Cette essence, étudiée chez Schimmel, sent fortement le cinéol. Sa densité est de 0,920 à 15°, son pouvoir rotatoire de — 12°41′ (l = 100mm). Elle renferme du cinéol.

Groupe du Camphre.

Ce corps et ses dérivés ont été, dans ces derniers temps, l'objet de recherches fécondes de la part de plusieurs savants tels que MM. Beckmann, Béhal, Bredt, Haller, Tiemann, Bouveault, Balbiano. Aussi regrettons-nous de ne pouvoir, en raison du nombre et de l'étendue de ces travaux, comprendre leur analyse dans les limites de cette revue.

VI. — Terpènes et Sesquiterpènes.

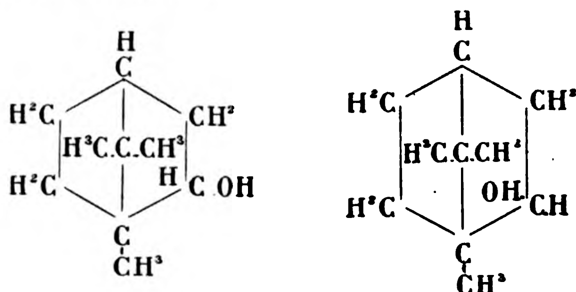
Dans un certain nombre d'essences, les éléments oxygénés ne jouent qu'un rôle assez effacé au point de vue du parfum. Les constituants principaux de ces essences sont des terpènes ou des sesquiterpènes.

Bien que l'histoire de ces hydrocarbures soit encore incomplète et passablement obscure, nous dirons un mot des travaux récents relatifs aux plus importants de ces corps.

Le problème de la constitution du *pinène* est celui qui, durant ces derniers temps, a le plus passionné les savants qui s'occupent des terpènes, mais cette question est loin d'être suffisamment élucidée pour pouvoir trouver place ici. Disons seulement que, tandis que M. Wagner s'appuie principalement sur les propriétés des produits neutres de l'oxydation du pinène, MM. Baeyer, Tiemann et Semmler tirent leurs conclusions plus particulièrement de l'étude des acides qui prennent naissance dans l'oxydation de ce terpène au moyen du permanganate de potassium.

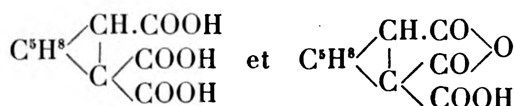
Quelques dérivés halogénés du *camphène* ont été préparés par MM. Jünger et Klages (*D. Ch. G.*, t. XXIX, p. 544) dans le but d'éclaircir la constitution du chlorure de bornyle et du chlorhydrate de camphène. Dans le cas du chlorure de bornyle, la

position du chlore est fixée par celle de l'hydroxyle, mais il n'en est pas ainsi dans le cas du chlorhydrate de camphène. Les deux chlorures transformés en éthers acétiques,puis saponifiés, donnent le même isobornéol. Leurs dérivés bromés, traités par la quinoléine, conduisent à des bromocamphènes identiques dans toutes leurs propriétés. Les auteurs ont été ainsi conduits à partager l'opinion de M. Haller qui consiste à considérer le bornéol et l'isobornéol comme stéréoisomères, et attribuent à ces deux corps les formules :



M. A. Reychler admet la stéréoisomérie du chlorure de bornyle et du chlorhydrate de camphène, et montre que ces deux corps peuvent être préparés en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution alcoolique de camphène ou d'isobornéol, tandis que, dans ces conditions, le bornéol reste inattaqué. M. Reychler complète en outre les résultats obtenus par MM. Jünger et Klages.

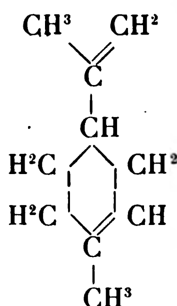
MM. Marsh et Gardner (*Journ. Chem. Soc.*, 1896, p. 74) ont poursuivi leurs recherches sur les produits d'oxydation du camphène au moyen de l'acide nitrique, et représenté l'acide camphénique et son anhydride par les schémas :



Ils étudient les produits qui prennent naissance lorsqu'on distille ces deux corps, et passent en revue un certain nombre de dérivés de l'acide camphénique.

MM. Tiemann et Semmler (*D. Ch. G.*, t. XXVIII, p. 2141)

ont été conduits à admettre pour le *limonène* la constitution



Cette formule, qui contient un carbone asymétrique, a l'avantage, sur celle proposée par Baeyer, de ne point exiger de nouvelles hypothèses pour expliquer le pouvoir rotatoire du limonène.

Le *phellandrène,* en raison de son altérabilité, est un des terpènes les moins bien étudiés. Il a été l'objet de nouvelles recherches de la part de MM. Wallach et Herbig (*Lieb. Ann. Chem.*, t. CCLXXXII, p. 371) qui, par réduction du nitrophellandrène de Pesci $C^{10} H^{15} Az O^2$, ont obtenu une cétone $C^{10} H^{18} O$, un alcool $C^{10} H^{20} O$ et une base $C^{10} H^{19} Az H^2$.

Le *cédrène*, sesquiterpène qui constitue la majeure partie de l'essence de bois de cèdre de Virginie, vient d'être l'objet d'un intéressant travail de la part de M. Rousset (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. XVII, p. 485). Ce corps, dont le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -47°54'$, oxydé par l'acide chromique en solution acétique, a donné une cétone répondant à la formule $C^{15} H^{24} O$. Cette cétone, que l'auteur appelle cédrone, doit contenir le groupement — CO — CH^3. Par hydrogénation, elle a fourni un alcool $C^{15} H^{26} O$, l'isocédrol.

M. Rousset a également étudié le cédrol, alcool sesquiterpénique contenu dans la même essence, et montré que ce corps fond à 84° et présente les caractères d'un alcool tertiaire.

L'essence de houblon renferme aussi un sesquiterpène, l'*humulène*, dont M. Chapman (*Chem. Soc.*, t. LXVII, p. 780) a examiné récemment un certain nombre de dérivés.

VII. — Ethers d'alcools de la série grasse.

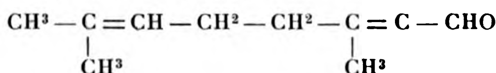
VIII. — Composés sulfurés.

Nous n'avons à signaler aucun travail récent relatif aux huiles essentielles appartenant à ces deux classes, aussi terminerons-nous en résumant les résultats de quelques recherches effectuées sur des essences qu'il est encore impossible de comprendre dans notre classification par fonctions chimiques des constituants principaux.

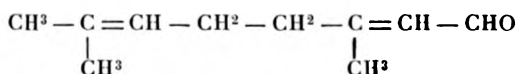
Essence de feuilles de buccu. — M. Bialobrzeski (*Ph. Zeitschr. f. Russl.*, t. XXXV) a repris l'étude de cette essence et montré qu'elle renferme les trois éléments suivants : 1° un carbure dextrogyre $C^{10} H^{18}$ bouillant à 174-176° ; 2° un corps $C^{10} H^{18} O$ se conduisant comme une cétone ; 3° un stéaroptène $C^{10} H^{16} O^2$, le diosphénol, auquel M. Shimoyama attribuait la fonction mixte phénolique et aldéhydique. M. Bialobrzeski a repris l'examen de cet élément, mais son étude est encore incomplète et les conclusions qui s'en dégagent n'ont rien de définitif.

Essence de livèche. — La présence du terpinéol dans cette essence a été établie au laboratoire de Schimmel.

Errata. — Page 337, ligne 5, au lieu de



lire :



Page 338, ligne 18 en remontant, au lieu de : par le zinc, lire : par l'acétone et le zinc.

BIBLIOGRAPHIE ET SOMMAIRES

I. — BIBLIOGRAPHIE

FLEURENT (Émile), docteur ès sciences, professeur-remplaçant au cours de chimie industrielle du Conservatoire national des Arts et Métiers, **Manuel d'analyse chimique** appliquée à l'examen des produits industriels et commerciaux. 1 volume in-8°. Georges Carré et C. Naud, éditeurs, Paris, 1898.

L'auteur, en écrivant son traité d'analyse chimique, a eu l'intention, non pas de faire un traité complet d'analyse, mais plutôt, comme il nous l'annonce lui-même dans sa préface, de poursuivre un triple but :

1° Exposer les méthodes générales d'analyse minérale qualitative et quantitative et l'analyse organique élémentaire (dosage de C. H. O. Az, etc.);

2° Éviter des recherches trop longues à ceux qui sont pressés par le temps ou qui n'ont pas pour cela des connaissances suffisantes, en ne donnant, pour l'examen de chaque produit soumis au contrôle chimique, qu'une seule méthode, quelquefois deux, devant conduire rapidement et sûrement au résultat qu'on envisage;

3° Réunir dans un même cadre l'étude des produits *les plus importants*, en même temps que les plus divers qui peuvent se rencontrer dans le laboratoire du chimiste industriel : *produits métalloïdiques* et *métalliques*, *engrais minéraux* et *organiques*, *produits végétaux* et *animaux*, *boissons fermentées*, etc.

Ajoutons encore que cet ouvrage de près de 600 pages est illustré de plus de 100 gravures, prises pour la plupart dans le catalogue de la maison G. Fontaine, le fabricant de produits chimiques bien connu, et que les éditeurs, MM. G. Carré et C. Naud, n'ont rien négligé pour la présentation élégante de ce nouveau volume auquel nous souhaitons bonne fortune, comme il le mérite.

GEORGE-F. JAUBERT.
Docteur ès sciences.

II. — SOMMAIRES

Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris.

16 *août* 1897. — M. Ducla (V.) adresse une Note relative au rapport numérique de la chaleur totale de vaporisation à la chaleur de fusion. — 23 *août*. — M. Guillemare (A.) adresse une Note relative à l'action de divers agents chimiques sur le pigment chlorophyllien. — MM. Leduc (A.) et Sacerdote (P.) : Constantes critiques de quelques gaz. — 30 *août*. — M. Marqfoy (G.) adresse une Note « Sur deux bases fondamentales de la théorie chimique ». — M. Aupée (G.) adresse un Mémoire intitulé : « Les phosphates et la lumière solaire ». — 6 *septembre*. — M. de Hemptinne (A.) : Action des rayons X sur la luminescence des gaz. — M. Balland : Composition des pommes de terre. — M. Balland adresse une nouvelle Note « Sur l'essai des ustensiles en aluminium ». — M. Casamian (A.) adresse une Note relative à l'emploi de la solution d'iode dans l'iodure de potassium, pour distinguer les cyanures des autres genres de sels. — M. Levat (A.) adresse une Note relative à l'action coagulante du suc d'artichaut sur le lait. — 13 *septembre*. — M. Marchis (L.) : Sur les déformations permanentes du verre et le déplacement du zéro des thermomètres. — M. Ducru (O.) : Sur la séparation électrolytique du nickel et du cobalt d'avec le fer. Application au dosage du nickel dans les aciers. — M. Viard (E.) adresse une « Nouvelle théorie des couleurs ». — 20 *septembre*. — M. Vignon (Léo) : Sur l'oxycellulose. — MM. Battandier (J.) et Malosse (Th.) : Sur la rétamine. — MM. Carles (P.) et Nivière (G.) : Influence des matières colorantes sur la fermentation des vins rouges très colorés. — 27 *septembre*. — Moureto (J.-B.) : Sur la stabilité des sulfures de strontium phosphorescents. — Engel (R.) : Sur le chlorure de parastannyle. — Boutroux (Léon) et Genvresse (P.) : Sur divers chlorures doubles formés par la cinchonamine. — Dumont (J.) : Sur l'amélioration des terres humifères. — Delaurier adresse une note intitulée : « Recherches mathématiques et chimiques sur l'unité de la matière ».

Journal de la Société physico-chimique russe.

N° 4. — XXIX. — Kowalesky (W.) : Sur le volume atomique et la réfraction atomique des chlorures des acides alkylphosphoreux. — Jaroschenko (A) : Sur une réaction nouvelle pour différencier les alcools primaires, secondaires et tertiaires. — Jatzunsky (W.) : Sur quelques sels de dimethylacétamide. — Mamontoff (W.) : Sur les éthers simples contenant des radicaux tertiaires. — Menschutkin (N.) : Déterminaison quantitative des amines dans leurs sels, d'après les expériences de MM. B. Menschutkin et B. Dibovski. — Sabanejeff (A.) : Sur la non-existence de l'acide wolframique colloïdal. — Ginsberg (A.) : Action de l'anhydride acétique sur les alcools monocyliques tertiaires de la série terpénique. — Ginsberg (A.) : Contribution à l'histore du terpinehydrate et du sobrerolal. — Ginsberg (A.) : Sur l'isomérie cis-trans dans la série terpénique. — Zelinsky (N.) : Sur l'isomérisation de l'hexaméthylène et du méthylhexaméthylène. — Jacovleff et Beltzoff : Sur les acétones tétraméthyléniques. — Markovnikoff (W.) : Transformation des amines cycliques en hydrocarbures. — Bogaieffsky (L.) : Action de l'acide sulfurique sur le triglycéride de l'acide ricinolique. — Kistiakoffsky (W.) : Sur la théorie des solutions de MM. Vant-Hoff-Arrhenius. — Bolschakoff (I.) : Hydrates de bromure de nickel. — Kousnetzoff (P.) : Hydrates de bromure de manganèse. — Folkmann (F.) : Sur une méthode de recherche tonométrique des solutions. — Pissarjewsky (L.) : Sur l'électrolyse des acides β-méthylglycidiques et β-méthylglycé-

riques. — PISSARJEVSKY (L.) : Recherches thermochimiques de quelques acides organiques. — LANGOVOY (S.) : Dosage du soufre nuisible dans la houille.

Bulletin de la Société d'encouragement.

N° 7. *Juillet* 1897. — GRÉHANT (V.) : Transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone par les poêles en fonte. — *Août*. — TROOST : Notice nécrologique sur M. Paul Schutzenberger, membre du Comité des Arts chimiques. — DEHÉRAIN (P.-P.) : Fixation de l'azote dans les terres arables.

L'Eclairage électrique.

10 *juillet*. — MULLER (P.-Th.) : Préparation et propriétés du percarbonate de potasse. — 24 *juillet* 1897. — BLONDIN (J.) : Recherches récentes sur l'ozone.

Bulletin des Travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux.

Juillet 1897. — BARTHE et BOUTINEAU : Analyse de l'huile de noix du noyer d'Amérique (*Juglans nigra* L.). — FALIÈRES (E.) : Essai de la solution officinale de perchlorure de fer. — DION : Sur un mode de formation des phosphates de chaux fossiles de la province d'Oran. — GARRAUD (Th.). : Coefficient de partage des acides gras monobasiques, etc. (*suite*). — Propriétés oxydantes du noir animal. — Réactif de Nessler.

Bulletin de la Société chimique de Paris.

Septembre 1897. — ETAIX (L.) et FREUNDLER (P.) : Sur la méthylbutylènediamine active. — GRAMONT (A. de) : Observations sur les spectres des composés. — ID. : Spectres de dissociation des sels fondus. Métaux alcalins : sodium, lithium. — ID. : Spectres de dissociation des sels fondus. Métaux alcalins : potassium. — LASNE (Henri) : Sur le dosage de l'acide phosphorique. — LE CHATELIER (H.) : Sur la dissociation du minium. — Id. : Sur les impuretés des carbures de calcium commercial. — MOUNEYRAT (A.) : Action du chlore sur le chloral en présence du chlorure d'aluminium. — ID. : Action du brome sur le chloral en présence du chlorure d'aluminium. — ID. : Action du chlore sur le pentachlorétane en présence du chlorure d'aluminium. — Id. : Action du chlore sur le tétrabromure d'acétylène en présence du chlorure d'aluminium. — MOUREU (Ch.) : Sur la vératrylène-diamine. — MUTTELET (F.) : Sur le dinitrophényl-diacétyl-méthane. — NICLOUX : Dosage de petites quantités d'alcool méthylique, d'aldéhyde formique, d'acide formique. — PONSOT (A.) : Sur la cryoscopie du lait. — ROUSSET (L.) : Action du chlorure d'étyloxalyle sur le diphényle en présence du chlorure d'aluminium. — ID. : Action du chlorure d'éthyloxalyle sur l'éthyl-α-naphtol en présence du chlorure d'aluminium. — ID. : Sur la réaction de Perkin appliquée à quelques aldéhydes de la série du naphtalène. — SABATIER (Paul) : Sur l'acide nitrosodisulfonique bleu et sur quelques-uns de ses sels. — SISLEY (P.) : Sur les produits de condensation de la saccharine avec les phénols. — TANRET (C.) : Sur les glucosines. — ID. : Sur le chlorhydrate de glucosamine. — VIGNON (Léo) : Appareil pour l'analyse industrielle des gaz.

Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux.

Août 1897. — CARLES (Dr P.) : Moutarde de table. Sa valeur hygiénique. — BARTHE (L.) : Sur un appareil pratique de lixiviation.— GARRAUD (Th.) : Coefficient de partage des acides gras monobasiques, etc. (*suite*).

Revue de Chimie industrielle.

Juillet 1897. — JEAN (Ferdinand) : Les huiles de graissage. — DORNIC (P.) : Emploi des ferments du commerce. — Deuxième congrès de chimie appliquée. — La gutta-percha. — HUMMEL (J.-J.) : Teinture des tissus.

Revue de Physique et de Chimie.

N° 9. — 10 *juillet* 1897. — Gautier (Armand) : Paul Schützenberger.

Annales des Mines.

6e livraison 1897.— Bernard (M.) : Etude sur le gisement de la Cannette et sur le traitement des minerais.

Revue générale des matières colorantes.

1er *août* 1897. — Noelting et Fourneaux : Sur les produits de réduction des diméthylanilines nitrées. — Kœchlin et Lefèvre : Nouvelles couleurs. — Piequet : Rame dérailleuse continue. Livres et procédés de teinture. — 1er *septembre*. — Dubosc (André) : Application des machines dynamo-électriques à l'industrie du blanchiment. — Scheurer (Albert) et Brylinski (Albert) : Teinture des matières colorantes sur dix-neuf mordants métalliques. — Kœchlin (H.) et Lefèvre (L.) : Nouvelles couleurs. — Kurz (Camille) : L'indigo synthétique. — Sisley (P.) : Sur les altérations des matières astringentes. — Vignon (Léo) : Sur un point de la théorie de la teinture. — 15 *septembre*. — Cross (F.) : Les usages industriels de la cellulose. — Gros-Renaud (Ch.) Des mordants dans la teinture et l'impression. — Kœchlin (H.) et Lefèvre (L.) : Nouvelles couleurs. — Piequet (O.) : Livres et procédés de teinture. — Ménard (L.) : Fabrication du prussiate rouge et du cyanure de potassium. — Sansone : Sur les couleurs diamines et la paranitraniline. — Nécrologie : Schlumberger (Albert).

The Chemical News (Londres).

2 *juillet* 1897. — Crookes (William) : Les diamants. — Thompson (Silvanus P.) : Les rayons cathodiques et quelques rayons analogues. — Burke (John) : Sur le changement de l'absorption produit dans la fluorescence. — Koninck (L.-L. de) et Prost (Eug.) : Sur la détermination volumétrique du zinc par le ferrocyanure de potassium. — François (M.) : Méthode d'estimation de l'aldéhyde dans l'éther. — Kurn (Sergius) : Le procédé du petit Bessemer pour l'acier. — 9 *juillet*. — Crookes (William) : *Id.* (*suite*).— Koninck (L.-L. de) et Prost (Eug.) : *Id.* (*suite*). — Tassilly : Les sels basiques de cadmium. — Taylor (R.-L.) : L'acide hypoiodeux et les hypoiodites. — Lachman (Arthur) : La préparation du zinc-éthyle. — Kastle (J.-H.) et Beaty (W.-A.) : Une simple épreuve pour trouver les halogènes dans les dérivés halogènes organiques. — Ames (J.-S.) et Humphreys (W.-J.) : Note sur l'effet de la pression sur les séries dans le spectre d'un élément. — Dorsey (Ernest-N.) : La surface de tension de l'eau et des solutions aqueuses diluées. —

American Chemical Journal.

N° 7. *juillet* 1897. — Chamberlain (William-E.) : Etude de l'action du nitrate et du sulfate de paradiazotoluène sur l'alcool méthylique dans des conditions variées. — Weida (George-F.) : La réaction des sels de nitro-diazobenzène et les acides diazobenzoïques avec l'alcool méthylique. — Bromwell (William) : Etude de l'action de l'alcool méthylique sur le sulfate d'orthodiazotoluène. — Walker (Charles) : Sur l'action de l'hydroxyde de potassium sur l'acide orthomethoxysulfaminebenzoïque. — Harry (Jones) : Un appareil simple et efficace pour point d'ébullition avec solutions à bas et haut point d'ébullition. — Hillyer (H.-W.) : Alcoolates d'aluminium. — Lemsky (Joseph) et Gundlich (Charles) : Action de l'hydrate de chloral sur le sulfure d'ammonium. — Ramsay Cushman (Alexander) : Méthode nouvelle et rapide pour la séparation qualitative du fer, de l'aluminium, du chrome, du manganèse, du zinc, du nickel et du cobalt.

Le Gérant : C. NAUD.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

TOME II. N° 12. DÉCEMBRE 1897.

LES
ACTUALITÉS CHIMIQUES
REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

SUR LA CONSTITUTION DU CAMPHRE

PAR

M. A. BÉHAL

CONFÉRENCES FAITES AU LABORATOIRE DE M. FRIEDEL

Les 4 et 19 Juin 1897.

Malgré de nombreux travaux, la constitution du camphre n'est pas établie aujourd'hui avec certitude. Le problème se resserre chaque jour davantage et serait déjà résolu si le camphre, comme nous le verrons, ne donnait avec la plus grande facilité naissance à des transpositions moléculaires, et si un certain nombre de travaux relatifs à ce corps n'étaient entachés d'erreurs. On a donné un grand nombre de formules pour la représenter : elles cadrent plus ou moins bien avec les faits, et je me propose de vous exposer les principales en montrant leurs avantages et leurs défauts. Je n'ai point l'intention de faire l'histoire complète du camphre, ce qui exigerait toute une série de conférences, mais je prendrai quelques faits bien établis, j'essaierai de vous montrer s'ils sont d'accord avec les formules proposées.

D'abord qu'entend-on par camphre ?

Définition. — On désigne sous le nom de camphres des composés saturés à fonction cétonique, répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$. On ne connaît à l'heure actuelle que quatre espèces chimiques répondant à ces conditions; ce sont : le camphre pro-

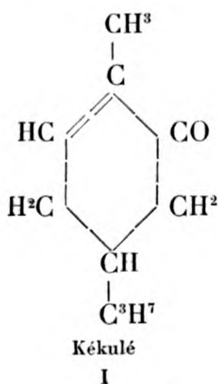
prement dit, le camphre d'anis ou fénone et deux camphres obtenus synthétiquement par MM. Bouchardat et Lafont dans l'oxydation des isocamphénols.

Je ne vais m'occuper dans ces conférences que du premier de ces corps, le camphre proprement dit.

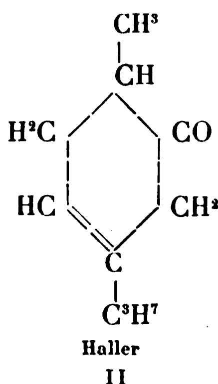
Camphre proprement dit. — Ce camphre existe sous des formes actives et inactives sur la lumière polarisée, et on distingue un camphre droit, un camphre gauche et un camphre racémique. Ces différentes variétés optiques existent dans un grand nombre de plantes, tantôt à l'état de pureté, tantôt à l'état de mélange. Ainsi le *Laurus camphora*, arbre de la famille des laurinées, fournit le camphre droit, le *pyrethrum parthenium*, plante de la famille des composées, donne le camphre gauche, et la sauge contient un mélange de camphre droit et racémique.

Lorsqu'on extrait les camphres des diverses plantes qui les contiennent, on trouve qu'ils possèdent de légères différences dans leurs propriétés : l'odeur, les points de fusion, les pouvoirs rotatoires ne sont pas les mêmes. M. Haller a montré que ces divergences tiennent à des traces d'impureté dont il est extrêmement difficile de les débarrasser, et que tous ces composés ne constituent qu'une seule et même espèce chimique. (Haller, C.-R. **104**, 68, **108**, 1308.)

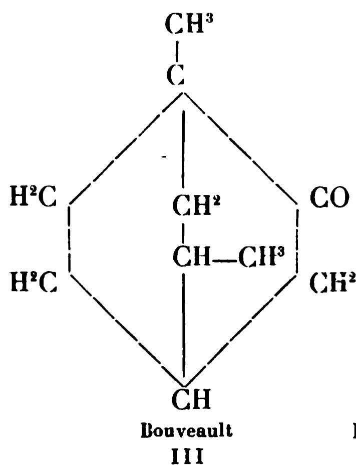
On a proposé, pour représenter la constitution de ce corps, diverses formules dont nous ne donnons que les principales :



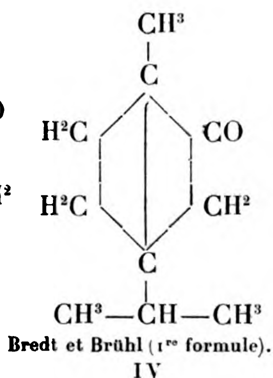
Kékulé
I



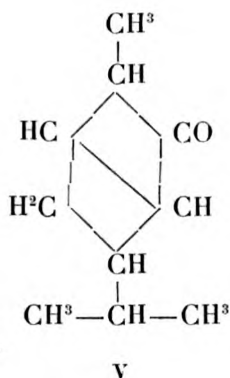
Haller
II



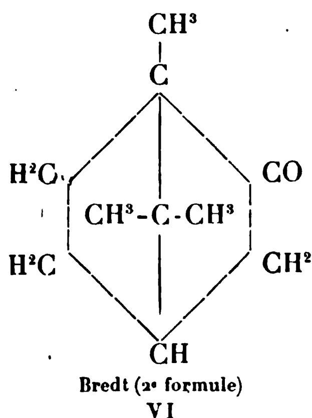
Bouveault
III



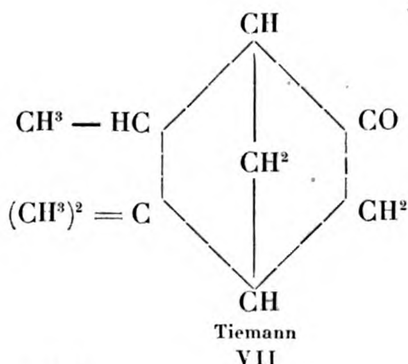
Bredt et Brühl (1re formule).
IV



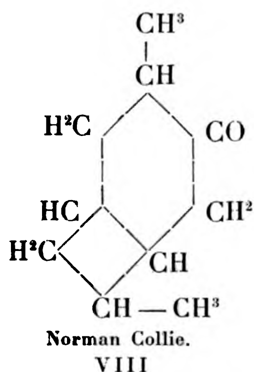
V



Bredt (2e formule)
VI

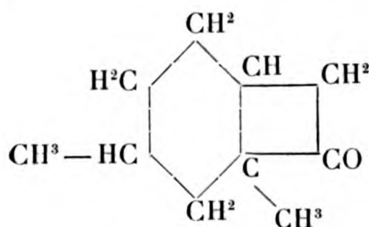


Tiemann
VII

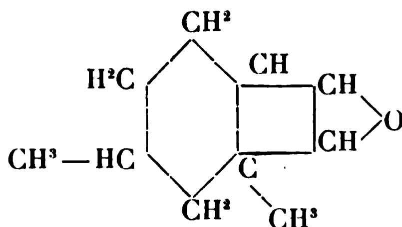


Norman Collie.
VIII

(1) **Kekulé**. *D. Chem. G.*, **6**, 931. — Haller. *Conférences de la Société chimique*. — Bouveault, *Bull. Soc. Chim.* (3), **7**, 527. — Bredt. *D. Chem. G.*, **26**, 3047. — Brühl. *D. Chem. G.*, **21**, 469. — Tiemann. *D. Chem. G.*, **28**, 1079. — Norman Collie. *D. Chem. G.*, **25**, 1108. — Armstrong. *D. Chem. G.*, **11**, 1698. — Armstrong et Miller. *D. Chem. G.*, **16**. 2255.



Armstrong et Miller.
IX



Armstrong.
X

Je n'en retiendrai que quelques-unes.

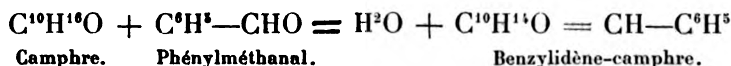
1° *Le camphre est un composé saturé.* Les formules de Kékulé et de Haller doivent être rejetées, car le camphre est un corps saturé. *A priori* on ne voit pas le camphre se comporter comme un corps saturé car il donne de nombreux produits d'addition; c'est ainsi qu'il se combine au chlore, au brome, à l'iode, à l'acide sulfureux, à l'acide chlorhydrique, etc.

Examinons la combinaison formée avec le brome, on voit qu'elle est faite molécule à molécule, ce qui conduirait à admettre l'existence d'une liaison éthylénique; mais cette combinaison solide est colorée en jaune, perd du brome au contact de l'air en régénérant le camphre et ne résiste pas à l'action des dissolvants. Ce sont là les caractères d'une combinaison moléculaire, et cette opinion est corroborée par ce fait que l'alcool correspondant au camphre, le camphol ou bornéol, apparaît comme un corps nettement saturé. De plus le camphre n'est pas oxydé à froid par le permanganate en liqueur alcaline. Le camphre étant saturé et l'analyse et la grandeur moléculaire conduisant à lui attribuer la formule $C^{10}H^{16}O$, il est nécessaire qu'il possède une chaîne doublement fermée. En effet, les cétones saturées de la série acyclique répondent à la formule $C^{n}H^{2n}O$, ce qui conduit, en faisant n égal à 10, à donner au corps saturé correspondant au camphre en chaîne linéaire la formule $C^{10}H^{20}O$. Or comme le camphre répond à la formule $C^{10}H^{16}O$ et qu'il est saturé, il a perdu quatre atomes d'hydrogène qui n'ont pas créé de liaisons éthyléniques, ce qui dès lors ne peut s'expliquer qu'*en admettant qu'il possède une double chaîne fermée.* Cette conclusion nous fait écarter les formules I et II.

2° *Le camphre possède une fonction cétonique.*

Le camphre ne se combine pas au bisulfite de sodium, ne donne pas de matière colorante avec la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux et ne possède pas de propriétés réductrices, mais il se combine à l'hydroxylamine et à la phénylhydrazine. L'ensemble de ces réactions permet de conclure que le camphre possède une fonction cétonique, cela nous conduit donc à écarter la formule X.

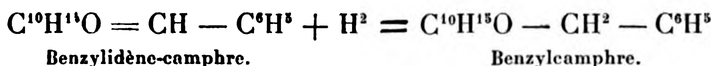
Le camphre se combine avec les aldéhydes en présence de l'éthylate de sodium pour former des dérivés à fonction éthylénique; l'aldéhyde benzoïque donne, par exemple, la réaction suivante :



$$C^{10}H^{16}O + C^6H^5{-}CHO = H^2O + C^{10}H^{14}O = CH{-}C^6H^5$$

Camphre. Phénylméthanal. Benzylidène-camphre.

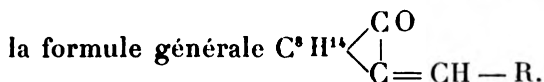
Or les corps de ce type, hydrogénés par l'amalgame de sodium, fournissent des dérivés saturés identiques à ceux que l'on obtient en faisant réagir les iodures d'alcoyles sur le camphre sodé; ainsi le benzylidène-camphre fournit dans cette réaction le benzylcamphre (1) :



$$C^{10}H^{14}O = CH - C^6H^5 + H^2 = C^{10}H^{15}O - CH^2 - C^6H^5$$

Benzylidène-camphre. Benzylcamphre.

Comme dans le camphre sodé le métal n'a pas de raison de ne pas être au voisinage de la fonction cétonique; comme, d'autre part, il n'y a pas lieu de supposer de transposition moléculaire dans la réaction des iodures alcooliques sur le camphre, comme enfin les produits d'hydrogénation des dérivés aldéhydiques sont identiques aux produits obtenus avec les iodures alcooliques, on est conduit à admettre au voisinage du groupe CO du camphre un groupe CH^2 et à représenter les combinaisons aldéhydiques par



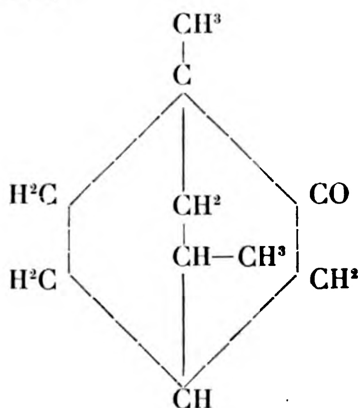
la formule générale $C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} CO \\ | \\ C = CH - R. \end{array} \right.$

La formation du camphre cyané, du camphre cyané sodé et des dérivés qu'on obtient à partir de celui-ci est pleinement d'accord avec cette formule.

(1) HALLER. C. R. **113**, 22.

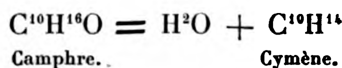
Ceci nous conduit à éliminer la formule V qui ne répond pas à cette condition.

Ayant ainsi rejeté quelques formules, nous allons prendre celle de M. Bouveault,



qui cadre jusqu'ici avec les faits trouvés, et nous allons chercher si elle est en accord avec le reste de l'histoire du camphre.

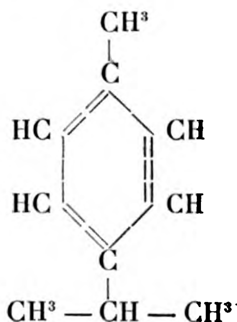
Traité par un grand nombre de réactifs et en particulier par les agents de déshydratation, anhydride phosphorique, sulfure de phosphore ou acide chlorhydrique à 150°, le camphre fournit en grande quantité le cymène :



$$C^{10}H^{16}O = H^2O + C^{10}H^{14}$$

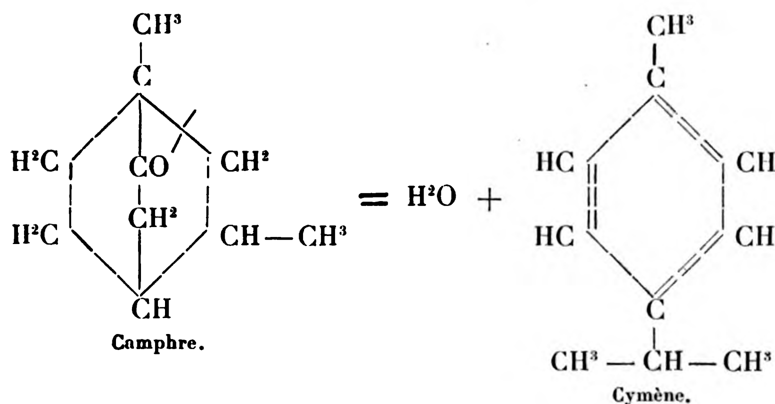
Camphre. **Cymène.**

Or la constitution de ce carbure est nettement connue, c'est le méthylpara-isopropylbenzène (1).



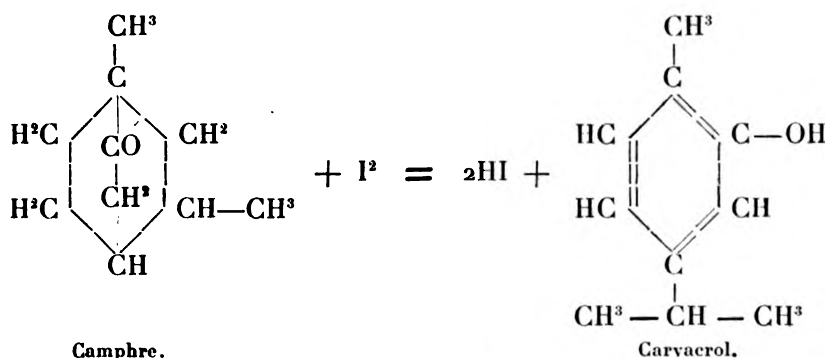
(1) WIDMAN. *D. Chem. G.*, **24**, 439.

Le schéma proposé rend bien compte de ce fait. Effectuons la rupture au trait marqué et nous trouvons la chaîne carbonée du cymène :



Camphre.
Cymène.

Le camphre, sous l'influence de l'iode, donne un phénol isomère du thymol, le carvacrol, dont on connaît la constitution. C'est le méthyl 1 méthoéthyl 4 phénol 5. Effectuons la rupture de la chaîne carbonée à l'endroit indiqué par un trait, transformons la fonction cétonique en sa forme tautomère phénol, et nous avons le carvacrol :

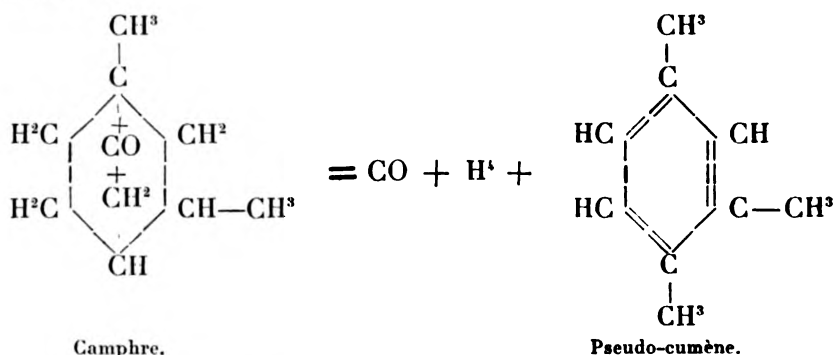


Camphre.
Carvacrol.

Soumis à la distillation avec du chlorure de zinc, le camphre donne naissance à une réaction très complexe d'où l'on peut isoler du cymène, du carvacrol, du pseudo-cumène, de l'éthylxylène et du dicymène.

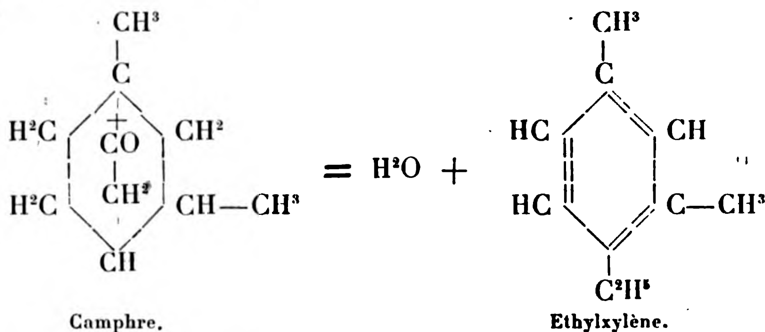
Nous avons déjà montré comment on pouvait prévoir la genèse du cymène et du carvacrol, nous allons voir qu'il en est de même pour le pseudo-cumène et l'éthylxylène. Coupons la chaîne

cyclique aux endroits indiqués, nous avons la chaîne du pseudo-cumène :



Camphre. Pseudo-cumène.

Coupons-la, au contraire, d'une manière différente, et nous avons la chaîne de l'éthylxylène :



Camphre. Ethylxylène.

On a trouvé, de plus, dans cette réaction bien d'autres corps : le benzène, le toluène, l'orthocrésol, le tétraméthylbenzène et deux autres éthylxylènes.

La formation des trois premiers termes s'explique parfaitement d'après le schéma adopté ; mais celui-ci ne permet pas de prévoir la production des derniers.

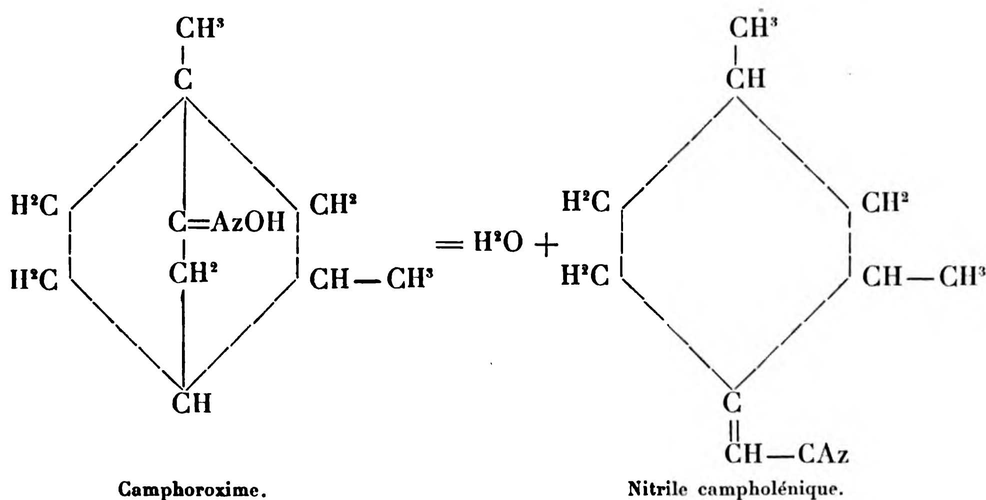
Cependant si nous considérons, d'une part, qu'il se fait un dicymène de constitution inconnue qui par dédoublement peut donner naissance aux termes que nous envisageons ; que, d'autre part, le chlorure de zinc agit à la façon du chlorure d'aluminium, détachant facilement les chaînes latérales, pour former des carbures éthyléniques, ou des dérivés halogénés des carbures saturés, et les rattachant ensuite, pour produire de nouveaux carbures, nous trouverons que cette réaction n'est point propre

à fixer une constitution et qu'elle ne peut en conséquence infirmer notre formule. D'ailleurs les produits que l'on trouve en plus grande abondance dans cette réaction sont ceux qui découlent normalement de la formule.

Dérivés campholéniques. — Le camphre, grâce à sa fonction cétonique, donne avec l'hydroxylamine une oxime $C^{10}H^{16}=AzOH$, la camphoroxime (1).

Cette oxime se déshydrate sous l'influence de l'acide chlorhydrique et donne naissance à un nitrile (2). Or ce nitrile ne peut prendre naissance, s'il y a une double chaîne fermée, qu'à condition de rompre un des deux anneaux, et il doit se former en même temps une fonction éthylénique. En effet, le nitrile que l'on obtient et que l'on a désigné sous le nom de nitrile campholénique possède une fonction éthylénique et il fixe une molécule d'acide iodhydrique avec facilité.

Nous pouvons, étant donnée la formule que nous contrôlons, représenter la formation du nitrile campholénique par l'équation suivante :



Camphoroxime. Nitrile campholénique.

Voyons si l'histoire de ce nitrile cadre avec cette formule.

Hydraté par la potasse ou par la soude alcoolique, il donne

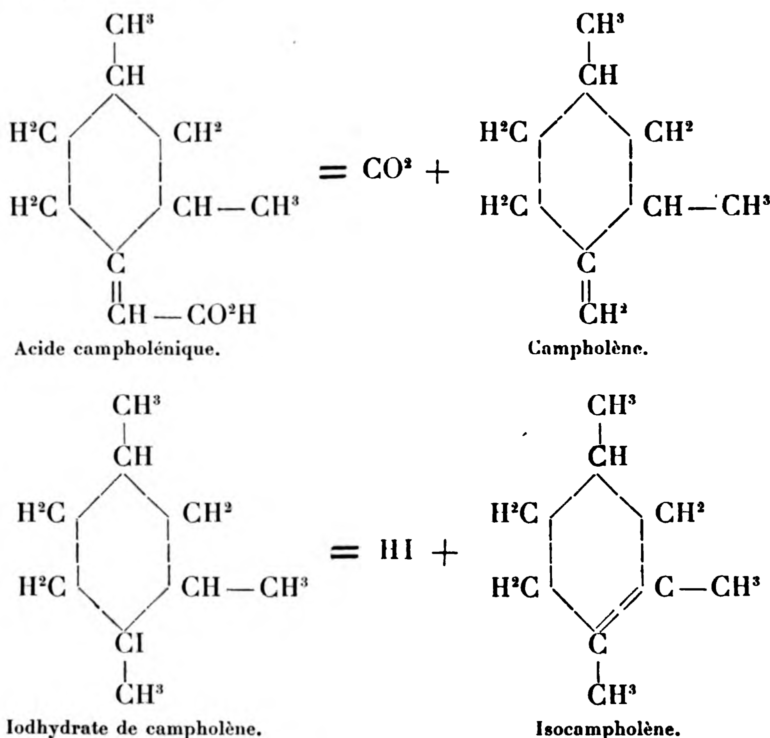
(1) Beckmann. *Ann. Chem.*, **250**, 355.

(2) A. Béhal. *Bull. Soc. Chim.* (3), **13**, 834.

d'abord un amide, puis un acide solide que j'ai découvert, l'acide campholénique inactif (1).

Cet acide, chauffé avec une trace de sodium, se dédouble à peu près quantitativement en acide carbonique qui se dégage, et en un carbure à fonction éthylénique, le campholène. Ce campholène (2) fixe de l'acide iodhydrique à froid et régénère par l'action de l'eau ou des alcalis un carbure isomère, l'isocampholène, identique à celui que l'on obtient à partir de l'acide campholique et que M. Guerbet a trouvé être un dérivé du triméthylbenzène 1, 2, 4 (3).

Voici comment on peut représenter la genèse successive du campholène et de l'isocampholène, qui est ainsi un tétrahydrotriméthylbenzène :



Acide campholénique. Campholène.

Iodhydrate de campholène. Isocampholène.

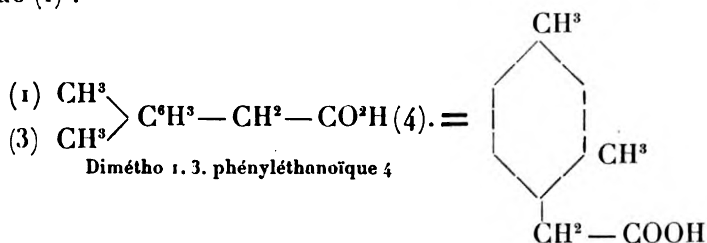
Cet isocampholène, chauffé avec de l'acide iodhydrique ou

(1) A. Béhal. C. R., **119**, 799.

(2) A. Béhal. C. R., **119**, 858.

(3) Guerbet. *Annales Phys. et Chim.* (7), **4**, 289.

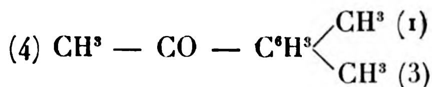
traité par l'aide sulfurique, s'hydrogène et donne de l'hexahydro-pseudo-cumène. M. Guerbet a identifié ce corps avec l'hexahydro-pseudo-cumène obtenu par une autre voie, au moyen de ses constantes physiques et de ses dérivés nitré et bromé. Enfin, pour compléter la démonstration, nous avons, M. Guerbet et moi, transformé l'acide campholénique en acide diméthophényléthanoïque (1) :



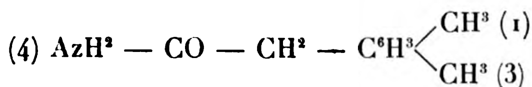
que nous avons identifié avec le même acide de constitution connue.

Nous avons utilisé la méthode préconisée par MM. Einhorn et Willstätter pour l'acide Δ tétrahydroparatoluique (2).

Pour cela nous avons chauffé l'acide campholénique avec le brome employé en quantité théorique. Nous avons opéré en tube scellé ; il s'est formé de l'acide bromhydrique, et nous avons obtenu un acide fusible à 106° donnant un amide fusible à 183°. Ce sont là les points de fusion de l'acide et de l'amide diméthophénylacétique que nous avons préparés synthétiquement par deux méthodes connues. Je n'en citerai ici qu'une Nous avons traité le métaxylène par le chlorure d'acétyle en présence du chlorure d'aluminium, et nous avons obtenu la cétone :



Celle-ci, chauffée suivant la méthode de Willgerodt (3) avec du soufre et de l'ammoniaque, a fourni par transposition moléculaire l'amide :

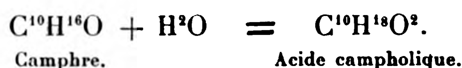


(1) Guerbet et A. Béhal. C. R., **122**, 1493.
(2) Einhorn et Wilstätter. *Liebig's Ann.*, **280**, 89.
(3) Willgerodt. *D. Chem. G.*, **22**, 534.

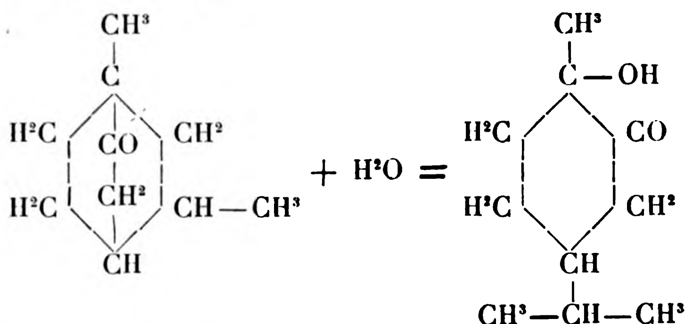
qui par hydratation nous a donné un acide. Cet acide et cet amide sont identiques aux acides et amides obtenus à partir de l'acide campholénique.

C'est là une série de faits importants qui, s'ils étaient isolés, suffiraient pour faire admettre la formule de M. Bouveault ; et ce n'est pas tout, car nous allons voir que les acides campholiques et camphoriques se laissent aussi très bien interpréter par cette formule.

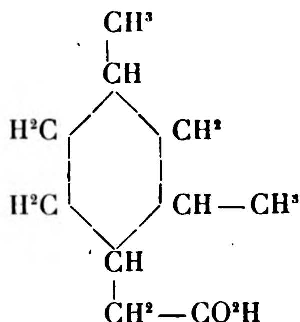
Acide campholique. — Quand on chauffe le camphre avec du sodium, puis avec de l'eau ou plus simplement avec de la potasse, on obtient l'acide campholique ; l'équation qui lui donne naissance est la suivante :



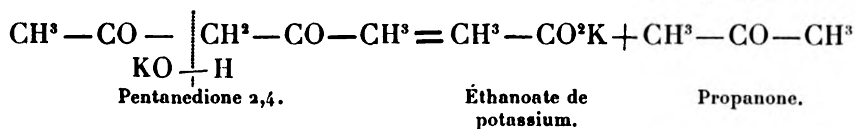
Il est donc produit par hydratation. On peut représenter sa genèse de plusieurs façons en utilisant le schéma que nous examinons :



ou bien encore on peut supposer que ce soit le groupement CO qui se soit détaché et qui ait fourni une fonction acide ; par exemple :



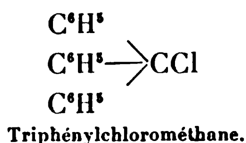
En admettant la première des formules nous avons une hydratation facile à expliquer ; avec la seconde, au contraire, nous nous trouvons en présence d'un fait nouveau qui n'a point d'analogue dans les cétones à fonction simple de la série acyclique, mais dont on connaît beaucoup d'exemples dans les corps à fonction cétonique complexes. Ainsi, l'éther acétylacétique et les dicétones β transforment bien, sous l'influence des alcalis, une fonction cétone en fonction acide. Par exemple, dans des conditions déterminées, l'acétylacétone fournit avec la potasse une molécule d'éthanoate de potassium et une molécule de propanone :



$$CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3 + KOH = CH^3-CO^2K + CH^3-CO-CH^3$$

Pentanedione 2,4. Éthanoate de potassium. Propanone.

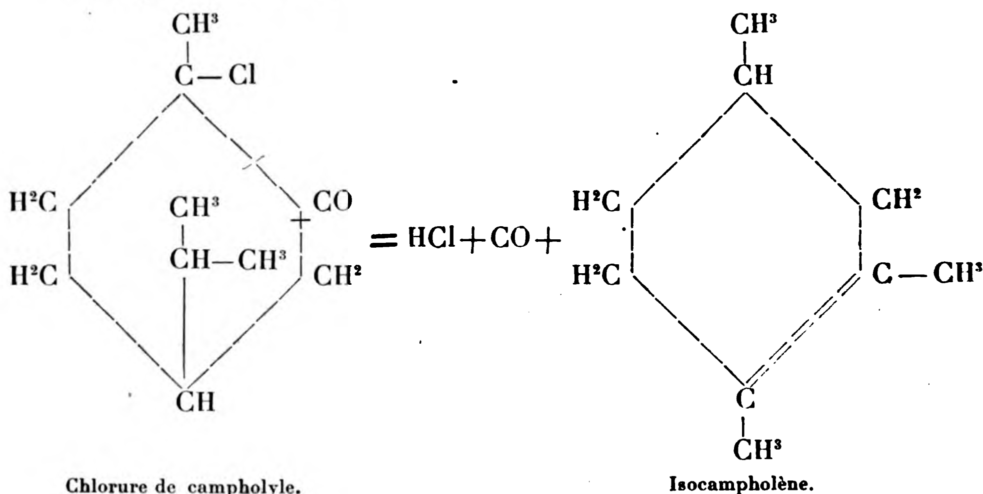
Le mécanisme de la formation de l'acide campholique pourrait être le même ; un des anneaux se rompant fixerait un atome d'hydrogène, et le reste KO créerait avec le CO un groupement acide. La question se pose donc de savoir si l'acide campholique est oui ou non un acide vrai. On arrive à cette conclusion que l'acide campholique n'est pas un acide vrai. En effet, il est précipité de ses sels par l'acide carbonique ; il ne s'éthérifie pas à chaud au contact des alcools et même en présence des acides minéraux ; enfin, ses éthers présentent une certaine résistance à la saponification. Or, nous concevons très bien toutes ces réactions avec la première formule que nous avons donnée. Elle renferme un groupement alcool tertiaire au voisinage d'un groupement cétonique, et ce dernier renforce les propriétés acides du premier. Traité par le perchlorure de phosphore, l'acide campholique échange un oxhydryle contre un atome de chlore, et le dérivé ainsi formé régénère au contact de l'eau l'acide campholique. C'est là une propriété qui rappelle singulièrement celle des chlorures d'acides, mais il ne faut pas perdre de vue que les dérivés halogénés tertiaires sont peu stables. Ainsi, le triphénylchlorométhane :



$$(C^6H^5)_3 \rightarrow CCl$$

Triphénylchlorométhane.

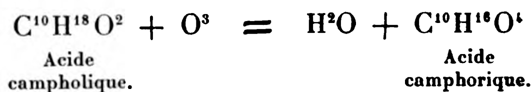
se saponifie immédiatement et presque complètement à froid en présence de l'eau (1); et ici nous nous trouvons en présence d'un dérivé halogéné tertiaire dont la fonction acide se trouve encore exagérée par le voisinage du groupement CO. Cette explication est suffisante. Du reste, la formule de l'acide campholique reçoit une confirmation dans la décomposition de son chlorure par l'anhydride phosphorique. En effet, le chlorure de campholyle, chauffé avec un peu d'anhydride phosphorique, donne naissance à l'isocampholène que nous avons signalé tout à l'heure :



Chlorure de campholyle. Isocampholène.

Le chlore s'élimine avec un atome d'hydrogène du groupe CH^3 en régénérant transitoirement le camphre, il se dégage de l'oxyde de carbone et l'on obtient l'isocampholène. Comme on le voit, le schéma rend compte jusqu'ici des faits.

Acide camphorique. — Si l'on oxyde l'acide campholique au moyen de l'acide azotique, on obtient l'acide camphorique :



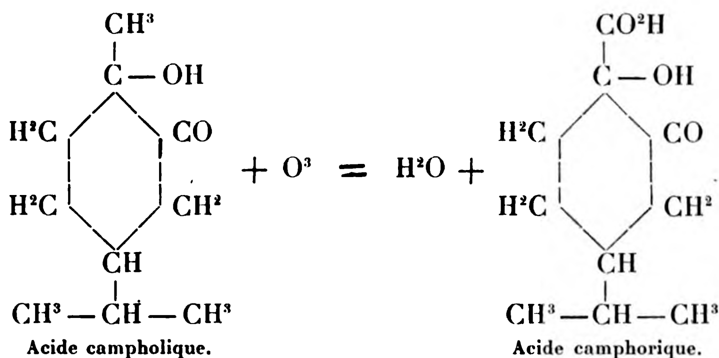
$$\underset{\text{Acide campholique.}}{C^{10}H^{18}O^2} + O^3 = H^2O + \underset{\text{Acide camphorique.}}{C^{10}H^{16}O^4}$$

Ce même acide camphorique se prépare en oxydant le camphre par l'acide azotique.

En utilisant la formule que nous venons de voir, nous pou-

(1) Rosenstiehl. *Bull. Soc. Chim.* (3), **15**, 952.

vons représenter le schéma de l'oxydation par la formule suivante :



Acide campholique. Acide camphorique.

Or, nous tombons précisément sur la formule proposée par M. Friedel, bien antérieurement à celle de l'acide campholique qui en est découlée (1).

Voyons si les propriétés de l'acide camphorique cadrent bien avec celles que prévoit la formule adoptée.

Il fonctionne comme un acide bibasique, mais l'une des fonctions acides diffère nettement de l'autre, et M. Berthelot a trouvé que les chaleurs de neutralisation de ces fonctions étaient inégales. Chauffé avec de l'alcool, il ne s'éthérifie que lentement. Si l'on saponifie l'éther diéthylique, une des fonctions éther est saponifiée plus rapidement que l'autre et l'on obtient un éther monéthylique.

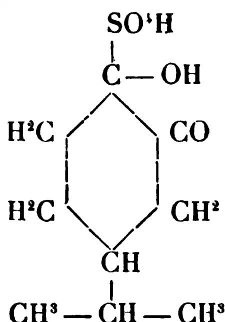
Si l'on éthérifie directement l'acide camphorique en le traitant par l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool, on obtient un éther différent du premier. (Friedel, *loc. cit.*)

La formule rend bien compte de ces faits. Si l'acide camphorique est un acide alcool, la saponification de l'éther diéthylique porte d'abord sur la fonction éther-sel et respecte l'éther oxyde, d'où un premier éther. L'éthérification directe, au contraire, avec l'acide chlorhydrique comme adjuvant, porte sur la fonction acide et donne un éther-sel différent du premier.

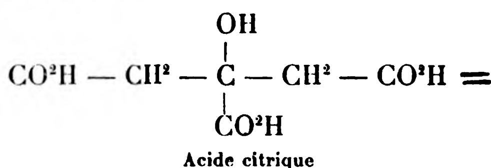
L'acide camphorique est nettement bibasique à la phtaléine du phénol, mais ne l'est plus à l'orangé III, et il se comporte dans ce cas comme les acides lactique et glycolique.

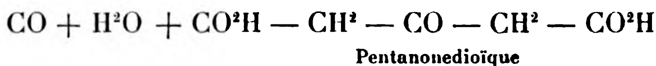
(1) Friedel. C. R., **113**, 825.

Traité par l'acide sulfurique, l'acide camphorique dégage de l'oxyde de carbone, perd de l'eau et donne le dérivé sulfurique correspondant, CO^2H étant remplacé par SO^4H :



On a ainsi l'éther sulfurique d'un glycol dérivé par hydratation d'une cétone. Or les acides alcools α se comportent de même. Ainsi, l'acide citrique donne l'acide acétonedicarbonique :





Pentanonedioïque

Enfin, pour terminer, les sels alcalins des camphorates acides de bornyle sont décomposés par l'acide carbonique, comme l'a démontré M. Haller (1).

Tous ces faits sont bien d'accord avec la formule proposée.

On a fait quelques critiques à cette formule, ce sont :

1° *La formation d'un anhydride*, propriété qui appartient aux acides bibasiques en position 4 ou 5.

Cette objection a perdu de sa valeur depuis que dans ces derniers temps MM. Bischoff et Walden (2) ont isolé l'anhydride interne de l'acide glycolique en distillant le diglycolide dans le vide.

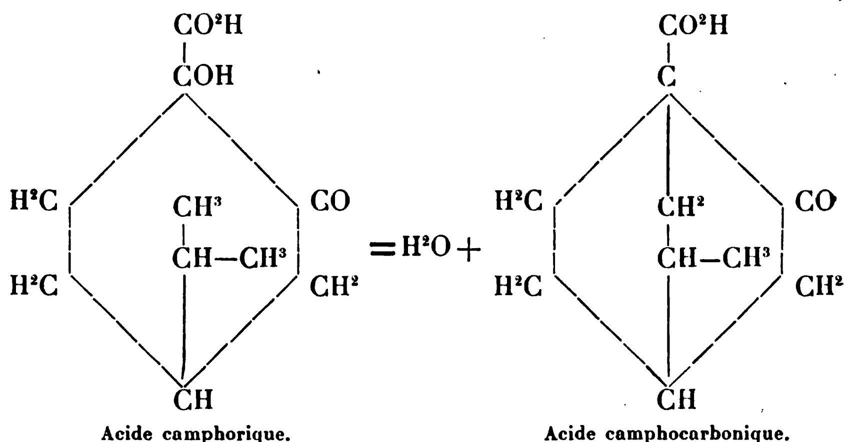
(1) Haller. C. R., **110**, 580.

(2) C.-A. Bischoff et P. Walden. *Lieb. Ann.*, **279**, p. 45.

La formation du diamide et du dichlorure s'explique ainsi tout naturellement.

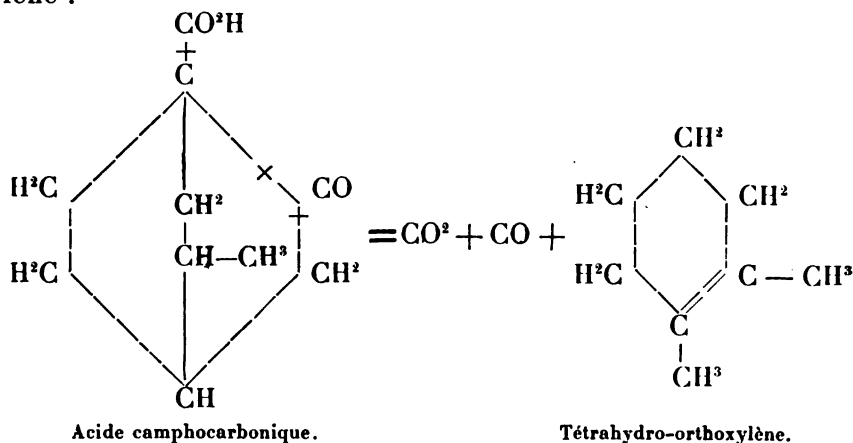
2° *La formation d'un carbure* C^8H^{14} *quand on calcine le sel de cuivre de l'acide camphorique.*

Nous pouvons très bien expliquer cette réaction ; en effet, dans une première phase la fonction alcool s'élimine avec un atome d'hydrogène d'un groupement méthyle en régénérant transitoirement un acide campho-carbonique :



Acide camphorique. Acide camphocarbonique.

puis, dans une seconde phase, il y a élimination d'acide carbonique et d'oxyde de carbone et formation d'un tétrahydro-orthoxylène :



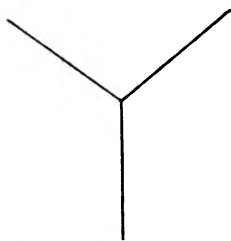
Acide camphocarbonique. Tétrahydro-orthoxylène.

Or, ce que l'on sait seulement de ce carbure, c'est que ce

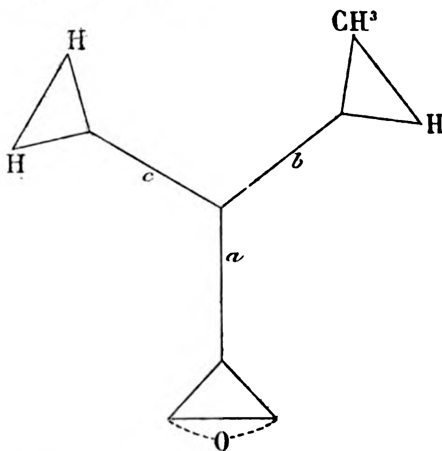
n'est pas le tétrahydro-métaxylène. Jusqu'ici tout s'accorde donc bien avec la formule proposée.

Voyons les prévisions que nous pouvons déduire maintenant de la forme dans l'espace de la formule stéréochimique du camphre. Nous allons employer pour cela une représentation spéciale qui me paraît commode.

Considérons le carbure saturé correspondant au camphre, l'hydrocamphène, nous voyons qu'il possède les centres de gravité des atomes de carbone qui le constituent dans trois plans se coupant suivant une droite et faisant entre eux des angles de 120°. On peut représenter leurs projections par le schéma suivant :



Donnons aux traces de ces plans une longueur déterminée, la même pour toutes, et plaçons aux sommets des droites les projections des tétraèdres contenant le groupement CO, le groupement $CH - CH^3$ et un groupement CH^2.



Désignons les traces des trois plans par les lettres *a*, *b*, *c*, nous allons pouvoir chercher s'il n'existe pas d'isomères stéréochi-

miques du camphre et ce qu'il adviendra avec ses produits d'hydrogénation, les camphols.

Nous voyons que le CH^3 peut être tantôt du côté du plan *c*, tantôt du côté du plan *a*, et nous prévoyons l'existence de deux camphres isomères stéréochimiques : l'hydrogénation de la fonction cétonique pouvant créer l'oxhydryle soit du côté du plan *c*, soit du côté du plan *b*. Nous avons ainsi deux camphols correspondant à chacun de ces camphres, ce qui conduirait à l'existence de quatre camphols stéréo-isomères pouvant avoir chacun leurs inverses optiques et leurs racémiques. On prévoit donc théoriquement un nombre d'isomères plus considérable que celui qui a été trouvé pratiquement jusqu'aujourd'hui. Ce n'est point là une cause de caducité de la formule et jusqu'ici le schéma de M. Bouveault rend compte d'une façon suffisante des diverses réactions du camphre. Les formules des acides campholénique, campholique et camphorique qu'on en déduit cadrent également bien avec les faits ; mais arrivons maintenant à l'oxydation de ces divers acides ou du camphre lui-même, nous allons voir rapidement que les produits formés ne sont plus d'accord avec la formule proposée.

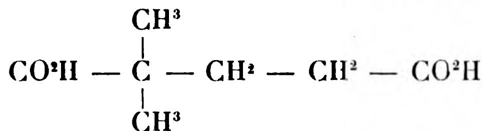
Prenons, par exemple, l'acide campholénique inactif. On trouve, lorsqu'on l'oxyde au moyen de l'acide azotique, qu'il se forme :

De l'acide hydroxy-camphoronique — $C^9H^{14}O^6$ (1) ;

De l'acide diméthylglutarique — $C^7H^{12}O^4$.

De l'acide diméthylsuccinique dissymétrique — $C^6H^{10}O^4$ et de l'acide isobutyrique $C^4H^8O^2$.

La constitution de l'acide diméthylsuccinique a été établie par la comparaison de ce corps et de ses dérivés phénylamidé et phénylimidé avec l'acide synthétique correspondant et ses dérivés (2). Il en résulte que l'acide diméthylglutarique possède ses deux groupements méthyle au même atome de carbone et peut dès lors répondre à l'une des deux formules suivantes :

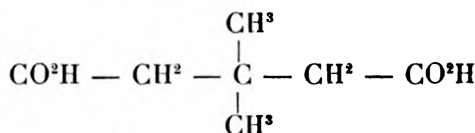


$$CO^2H - C(CH^3)_2 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$$

Diméthyl 2. 2. pentanedioïque.

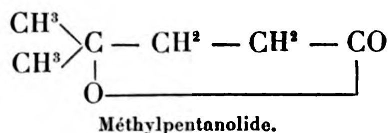
(1) Kachler et Spitzer. *Monats. f. chem.*, **4**, 556, 645 et 649.

(2) A. Béhal. *Bull. Soc. Chim.* (3), **13**, 785.



Diméthyl 3. 3. pentanedioïque.

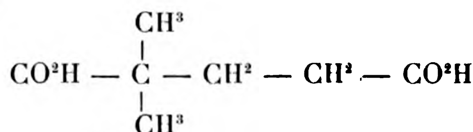
C'est la première de ces deux formules qu'on doit lui attribuer. En effet, M. Tiemann (1) a montré qu'en le traitant par l'acide sulfurique il perd de l'eau et de l'oxyde de carbone en donnant de l'isocaprolactone :



Méthylpentanolide.

Un groupement fonctionnel acide est éliminé et laisse à la place un groupement alcoolique qui s'unit avec la fonction acide en position γ pour donner par départ d'eau une lactone.

Il s'ensuit donc que l'acide formé dans l'oxydation de l'acide campholénique inactif n'est autre que le diméthyl 2. 2, pentane-dioïque 1, 5.



Diméthyl 2. 2. pentanedioïque.

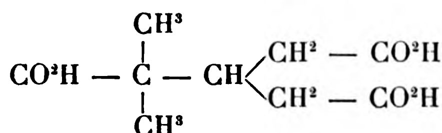
Il reste maintenant à établir la formule de l'acide hydroxy-camphoronique $C^9H^{16}O^6$. C'est un acide tribasique donnant des sels et des éthers répondant à la formule $C^9 H^{13} (M)^3O^6$ dans laquelle M représente un métal ou un résidu d'alcool univalent.

Cet acide distille dans le vide sans perdre d'acide carbonique et sans donner d'anhydride (2). Il s'ensuit donc qu'il ne renferme pas de groupement fonctionnel acide en position malonique ni en position succinique.

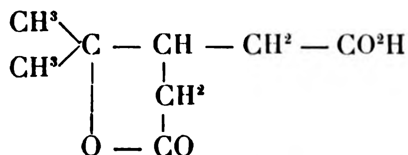
Dans le premier cas, en effet, il perdrait de l'acide carbonique, et dans le second il formerait un anhydride.

(1) Tiemann. *D. Chem. G.*, **29**, 3006.
(2) A. Béhal. C. R., **121**, 465.

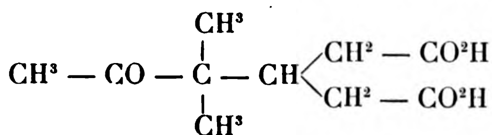
On est donc conduit, en admettant que l'acide hydroxycamphoronique possède la même chaîne carbonée que l'acide diméthylglutarique, à lui donner pour formule :



qui satisfait à la condition de ne pas donner d'anhydride et de ne pas perdre d'acide carbonique sous l'influence de la chaleur. Sa constitution est appuyée par ce fait que, traité par l'acide sulfurique à 100°, il perd de l'oxyde de carbone et de l'eau et fournit l'acide terpénylique (1) :



Il ne reste plus, pour compléter la chaîne de l'acide campholénique, qu'à y ajouter un atome de carbone. Or M. Thiel (2) a obtenu, dans l'oxydation de l'acide campholénique au moyen du permanganate, un corps qu'il désigne sous le nom d'acide isoxycamphorique. Ce corps possède deux fonctions acides et une fonction cétone. Par oxydation au moyen du brome et de la soude, il fournit l'acide hydroxycamphoronique ; comme on obtient dans l'oxydation du même corps, au moyen du permanganate, un corps à fonction cétonique qui, par perte d'un groupe méthyle sous l'influence du brome et de la soude, donne l'acide diméthylglutarique que nous avons mentionné, on est conduit à attribuer à l'acide isoxycamphorique la formule suivante :



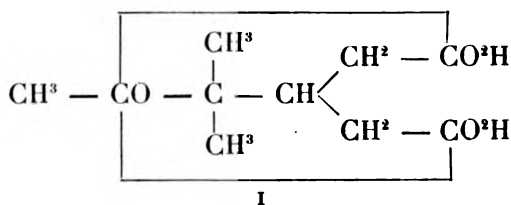
Acide isoxycamphorique.

qui représente la totalité des atomes de carbone constituant le

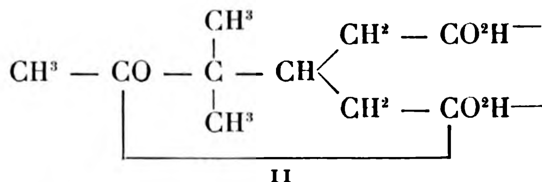
(1) TIEMANN. *D. Ch. G.*, **29**, 2612 et 3006.
(2) THIEL. *D. Chem. G.*, **26**, 922.

squelette de l'acide campholénique et leur mode d'enchaînement *s'il n'y a pas eu transposition moléculaire*. Or, la formule de l'acide campholénique qui découle de la formule de M. Bouveault ne contient pas d'atome de carbone quaternaire ; il n'y a donc pas possibilité d'obtenir un tel corps. Nous trouvons ainsi que deux formules seulement cadrent avec l'oxydation de l'acide campholénique : la formule de Bredt et celle de Tiemann.

Si l'on admet qu'il n'y a pas eu de transposition moléculaire dans ces oxydations, il suffit de refermer doublement la chaîne aux endroits contenant de l'oxygène pour reconstituer la chaîne carbonée du camphre. Nous ne pouvons effectuer cette fermeture que de deux façons :

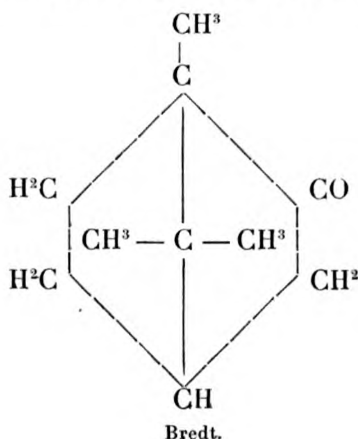


I

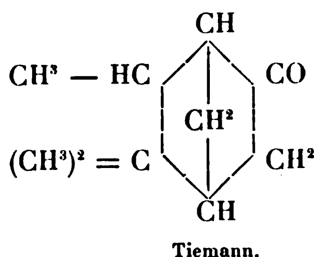


II

La première de ces formules donne, en la rétablissant, la formule de Bredt ; la seconde, la formule de Tiemann :

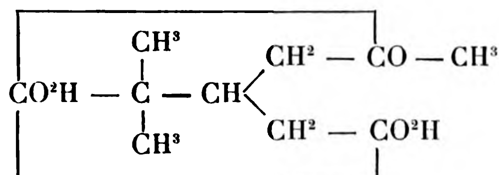


Bredt.

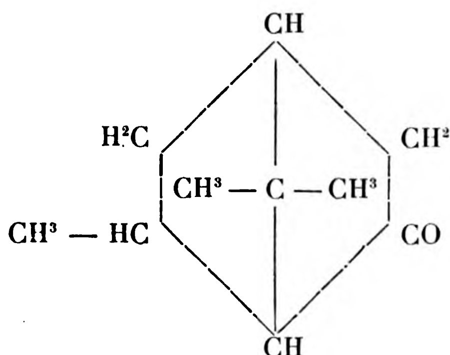


Tiemann.

Si l'on suppose comme non établie la place du dernier méthyle et qu'il puisse être fixé sur l'un des groupements actuellement acides, on obtiendrait un troisième schéma :



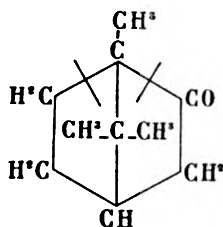
qui rétabli donnerait



qui représente la formule de la fénone.

La formule de Bredt rend bien compte de la formation de l'acide isoxycamphorique.

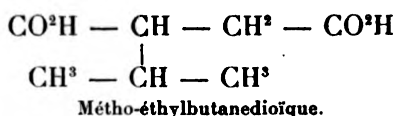
Si, en effet, on coupe la formule aux endroits indiqués en oxydant à ces mêmes endroits, on trouve la chaîne carbonée de l'acide isoxycamphorique (1).



Nous allons chercher maintenant si elle est d'accord avec les autres réactions et nous allons d'abord passer en revue les produits d'oxydation des dérivés du camphre.

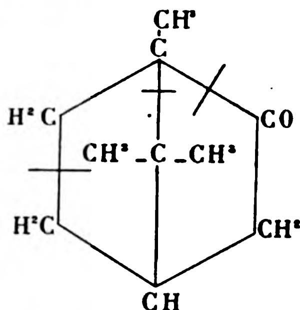
(1) Nous substituons ici dans ces diverses réactions la formule du camphre à celle de ses dérivés.

Lorsque l'on fait agir la potasse fondante sur l'acide camphorique (1) on obtient, entre autres produits, un acide pimélique qui n'est autre que l'acide isopropylsuccinique :

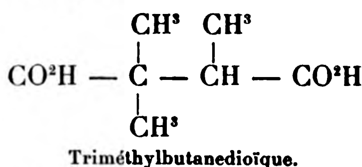


Métho-éthylbutanedioïque.

Pour trouver le squelette carboné de cet acide, il suffit de faire les coupures aux endroits indiqués :

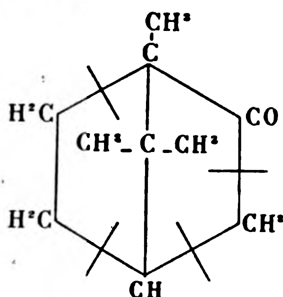


On obtient, quand on oxyde l'acide camphorique au moyen du permanganate, un acide bibasique et cétonique $C^8 H^{12} O^5$ qui, chauffé, fournit, par perte d'oxyde de carbone et d'eau, l'anhydride de l'acide triméthylsuccinique :



Triméthylbutanedioïque.

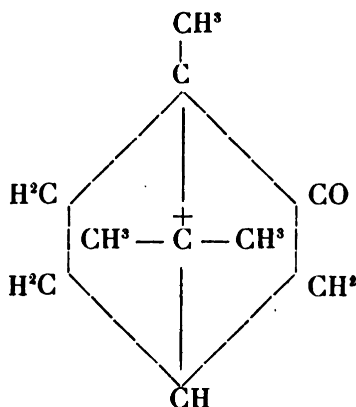
Avec la formule de Bredt on obtient facilement le squelette carboné de ce corps en coupant la molécule aux endroits marqués par des traits :



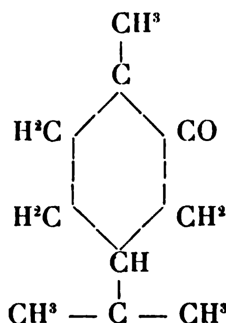
(1) Hlasiwetz et Grabowski. *Liebig's Ann.*, **145**, 205.

La formule de Bredt prévoit donc les produits d'oxydation formés avec les divers dérivés du camphre.

Elle explique aussi avec facilité la formation du cymène, du carvacrol. Il suffit en effet de couper la chaîne où cela est indiqué pour trouver les squelettes carbonés de ces corps :

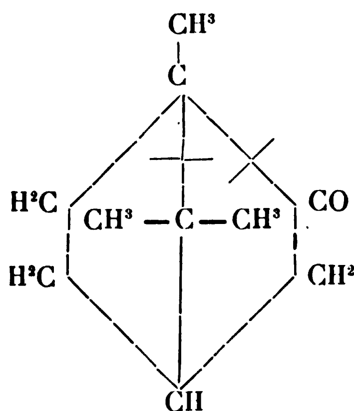


Camphre.

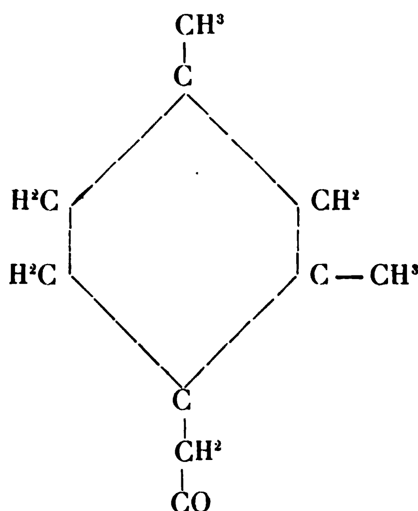


Squelette carboné du cymène et du carvacrol.

En revanche, il faut une transposition moléculaire assez considérable pour expliquer la formation du pseudo-cumène et de ses dérivés. Nous devons en effet supposer la rupture aux endroits marqués et la formation d'un nouvel anneau hexagonal entre le méthyle et l'atome de carbone détaché du CO :



Camphre.



Chaîne carbonée du pseudo-cumène.

Evidemment l'explication est moins satisfaisante qu'avec la formule de Bouveault.

Remarquons de plus que, pour que cette formule cadre avec les produits d'oxydation, il est nécessaire de faire de l'acide campholique un acide monobasique et de l'acide camphorique un acide bibasique.

Or, nous avons montré que ces deux corps ne se comportaient pas comme s'ils renfermaient, le premier une fonction acide, le second deux fonctions acides.

Comme c'est la formule de Bredt qui est jusqu'ici le plus souvent d'accord avec les faits, on est en droit de se demander s'il ne se peut pas qu'il y ait des fonctions acides qui présentent l'anomalie des acides campholique et camphorique.

La réponse sur ce point est en partie affirmative.

On sait depuis longtemps que certains nitriles offrent une grande résistance à la saponification; tel est, par exemple, le triphényléthanenitrile.

M. V. Meyer a cherché l'explication de ce fait et a montré que dans la série benzénique les nitriles dont le groupement était fixé sur l'anneau et qui étaient situés entre deux chaînes latérales fixées elles-mêmes sur un noyau benzénique en ortho, ne s'hydrataient pas ou s'hydrataient très peu. Il a montré de même que les acides situés dans la même position ne donnaient par éthérification directe ou à l'aide d'adjuvant que de petites quantités d'éther ou pas du tout. Ces chaînes latérales peuvent être remplacées par des restes AzO^2, Br, Cl, et le phénomène est encore le même. On a supposé que l'hydratation ou l'éthérification se trouvent entravées parce que les atomes que l'on veut introduire n'ont pas suffisamment de place, étant gênés par les groupements voisins; c'est là une explication qui n'est point satisfaisante, car on obtient les éthers, qui refusent de se former directement, par l'action des iodures alcooliques sur les sels, en particulier ceux d'argent.

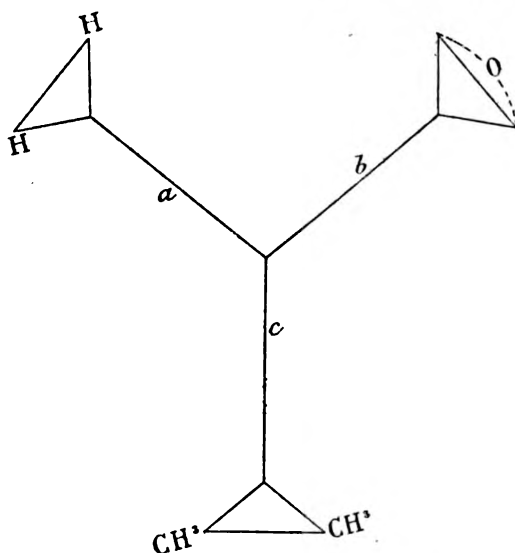
Dans le cas de l'acide campholique et camphorique, nous avons, en admettant la formule de Bredt, un CO^2H à côté d'un méthyle et au voisinage d'un atome de carbone portant deux méthyles. Et l'on peut supposer que ces groupements voisins annihilent en partie la fonction acide.

Ce n'est pas évidemment le même cas que ceux envisagés par M. Meyer (1), car dans le benzène tous les groupes substituants ont leurs points d'attache dans un même plan, ce qui n'a pas lieu ici où nous nous trouvons en présence d'un cyclane. M. Victor Meyer a de plus constaté que les sels d'argent de ces acides qui ne s'éthérifiaient pas directement réagissaient avec facilité sur les dérivés halogénés des carbures saturés, pour donner les éthers-sels correspondants.

Malheureusement on n'a pas de renseignements sur le plus ou moins de facilité de saponification de ces éthers et sur la décomposition de leurs sels par l'acide carbonique. Mais il est vraisemblable *a priori* que leurs sels alcalins ne sont pas décomposables par l'acide carbonique.

Si l'on admet que la théorie de M. V. Meyer soit applicable aux acides campholique et camphorique, on trouve que la formule de Bredt explique bien les faits et représente dès lors la formule de constitution du camphre.

Voyons maintenant ce qu'elle donne au point de vue stéréochimique et représentons, comme nous l'avons fait plus haut, les traces des plans formant les trois anneaux, et ne projetons que le tétraèdre diméthylé, le tétraèdre carbonylé et un groupement CH^2 :

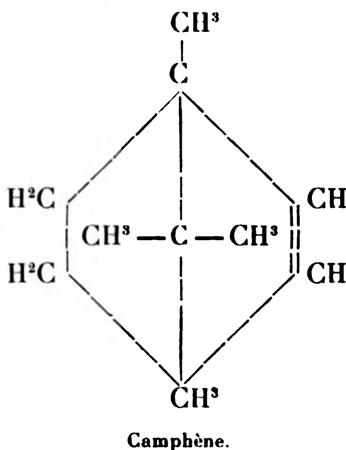


(1) V. Meyer. *D. Chem. G.*, **28**, 2773, 3197 ; **29**, 1397, 2569.

Nous voyons d'abord que nous n'aurons qu'un camphre et deux bornéols stéréo-isomères pouvant avoir leurs inverses optiques, ce qui est d'accord avec les faits.

Peut-on faire en dehors de ce que nous venons de dire un reproche à la formule de Bredt? Oui, car elle n'explique pas l'existence de deux dihydrocamphènes.

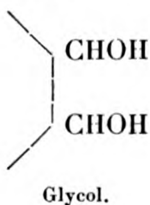
Si nous admettons la formule de Bredt, la formule du camphène qui donne le camphre par oxydation sera :



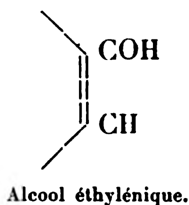
Camphène.

et la genèse du camphre se fera de la façon suivante :

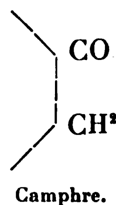
On obtiendra dans une première phase un glycol qui, par perte d'eau, fournira un alcool éthylénique se transformant lui-même en cétone :



Glycol.



Alcool éthylénique.

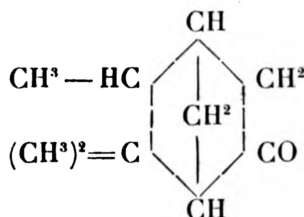


Camphre.

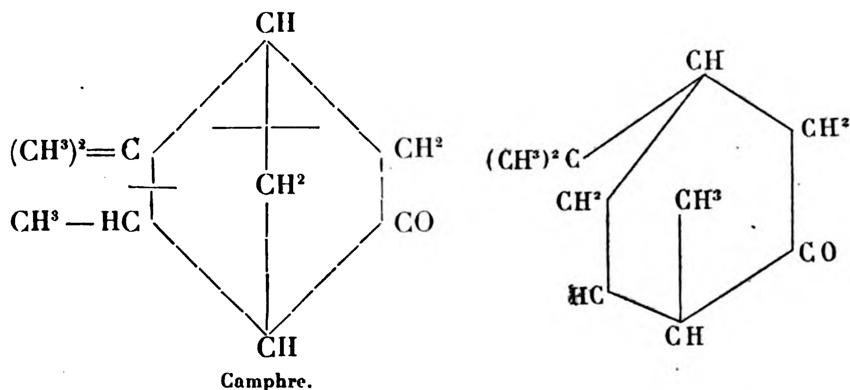
Or, avec la formule du camphène telle que nous venons de la voir, il n'y a pas de raison pour que la fonction alcoolique s'élimine d'un des atomes de carbone plutôt que de l'autre, puisqu'ils sont tous deux secondaires, et l'on devrait obtenir dans cette réaction deux camphres isomères.

De plus on obtient par hydrogénation du camphène deux hydrocamphènes que la formule de Bredt ne permet pas d'expliquer.

Arrivons maintenant à la formule de M. Tiemann :



La formation du cymène et du carvacrol ne s'explique qu'avec une grande difficulté ; il faut ouvrir la chaîne aux endroits marqués et la rattacher (1).



Camphre.

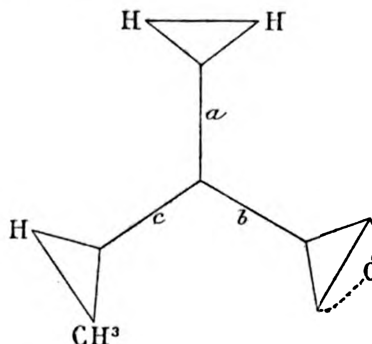
La formation du pseudocumène n'est pas plus facile, et le moyen le plus simple pour l'expliquer consiste à supposer d'abord la formation de la chaîne cyménique qui se transforme ensuite en chaîne pseudocuménique. En revanche elle permet d'interpréter facilement les produits qui se forment par oxydation.

Comme la formule de Bredt, la formule de Tiemann exige que l'acide campholique soit un acide monobasique et que l'acide camphorique soit un acide bibasique ; or, ici cette formule ne

(1) On ne s'est pas préoccupé de la saturation, mais seulement du mode d'enchaînement des atomes de carbone.

présente plus l'avantage, comme celle de Bredt, de rentrer dans les exceptions de M. V. Meyer.

Examinons maintenant la formule stéréochimique et projetons le tétraèdre renfermant le groupe méthyle, le tétraèdre cétonique et un groupement méthylène :



Nous voyons que nous pouvons obtenir deux camphres et quatre camphols stéréo-isomères capables d'avoir des isomères optiques. Il y a donc là entre la formule de Bredt et celles de MM. Bouveault et Tiemann un critérium qu'il ne sera pas probablement facile de résoudre, à savoir l'existence de deux camphres stéréo-isomères.

En résumé, des trois formules que nous avons discutées, celle qui explique le plus simplement les réactions du camphre est la formule de M. Bouveault ; elle est en désaccord avec les produits d'oxydation. La formule de Bredt explique bien les faits principaux de l'histoire du camphre ; elle est d'accord avec les produits d'oxydation, mais elle exige que l'acide campholique et l'acide camphorique soient des acides vrais, et elle n'explique pas l'existence des deux dihydrocamphènes.

La formule de Tiemann n'explique pas d'une façon simple les réactions du camphre ; elle exige que les acides campholique et camphorique soient des acides vrais, et, comme celle de M. Bouveault, elle prévoit l'existence de deux dihydrocamphènes.

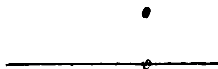
CONCLUSIONS

Aucune des formules du camphre n'est à l'heure actuelle tout à fait satisfaisante. Celle de Bredt le deviendrait si les faits relatifs aux acides campholique et camphorique pouvaient recevoir une explication au moyen des faits trouvés par M. Victor Meyer.

La formule de Tiemann est en désacord presque complet avec toute l'histoire du camphre, elle a pour elle les produits d'oxydation.

Celle de M. Bouveault deviendrait la plus probable s'il était démontré qu'il s'effectue des transpositions moléculaires lors de l'oxydation.

Le champ reste encore ouvert aux chercheurs et, à mon avis, ne sera clos d'une façon définitive que par la synthèse.



BIBLIOGRAPHIE ET SOMMAIRES

I. — BIBLIOGRAPHIE

Il sera rendu compte, dans les *Actualités chimiques*, de tout ouvrage envoyé en double exemplaire à la rédaction.

I. PUBLICATIONS FRANCAISES

BECKER (H.). **Manuel d'électrochimie et d'électrométallurgie.** Paris, 1897, grand in-8° de 520 pages, avec 2 planches et 141 figures.

BONNA (A.-E.). **Sur quelques progrès récents de l'électrochimie.** Genève, 1897, in-4° de 54 pages.

Sera analysé ultérieurement.

JOLY (A.). **Eléments de chimie (notation atomique).** 5e édition, Paris, 1897, in-8° de 355 pages, avec figures.

SAINT-UPÉRY (V.). **Création de nitrières artificielles, ou les moyens de s'emparer de l'azote de l'air.** Tarbes, 1897, in-8° de 16 pages.

SCHMITT (C.-E.). **Les extraits pharmaceutiques. Considérations critiques sur leur préparation**, etc. Lille, 1897, in-8° de 16 pages.

PICTET (Amé), professeur à l'Université de Genève. **La constitution chimique des alcaloïdes végétaux.** 2e édition. Paris, Masson et Cie, éditeurs, in-8° de 421 pages, 1897.

La renommée du livre de M. Amé Pictet n'est plus à faire; aussi cette seconde édition sera-t-elle accueillie avec grand plaisir par tous les chimistes — et ils sont nombreux — qui travaillent dans le vaste champ d'étude des alcaloïdes végétaux.

Dans sa première édition, M. Pictet avait adopté, avec Kœnigs, la pyridine comme base de tous les alcaloïdes. Cette proposition de Kœnigs, fort séduisante tout d'abord, ayant l'inconvénient de restreindre le sens d'un terme généralement usité et d'éliminer du groupe des alcaloïdes certaines substances que nous avons l'habitude d'y voir figurer, comme la caféine, la choline, la bétaïne, la sinapine, la muscarine, etc., M. Pictet a, dans cette seconde édition, abandonné la classification de Kœnigs. — Les *alcaloïdes végétaux* sont donc des *bases végétales* qui possèdent la pro-

priété de s'unir aux acides pour former des sels. Cette définition une fois adoptée a pour conséquence d'élargir notablement le cadre du sujet.

Dans cette nouvelle édition, M. Pictet s'est efforcé de donner une image fidèle de l'état actuel de la question des *alcaloïdes végétaux* en condensant et réunissant les données éparses dans les recueils périodiques.

Le livre de M. Pictet est divisé en deux parties :

La première est consacrée à une revue rapide des *dérivés artificiels de la pyridine*. Les données que l'on possède sur la constitution d'un grand nombre d'alcaloïdes reposent en effet sur la connaissance de la structure des composés pyridiques plus simples qu'ils fournissent dans leur décomposition. L'auteur a cru utile de montrer tout d'abord quelle est cette structure et quels sont les faits qui ont servi à la déterminer.

Dans la seconde partie, l'auteur a cherché à grouper les résultats expérimentaux qu'ont fournis jusqu'à ce jour les recherches sur la constitution chimique des *alcaloïdes naturels*, et à résumer les hypothèses que ces faits ont fait naître; laissant de côté tout ce qui concerne les propriétés physiologiques, les réactions caractéristiques et la recherche de ces corps, etc. L'auteur ne considère donc les alcaloïdes qu'au point de vue purement chimique et s'en tient aux seules indications qui peuvent présenter de l'intérêt au sujet de leur constitution.

Nous ne saurions trop engager nos lecteurs à lire le livre de M. Pictet, car si l'étude des *alcaloïdes végétaux* peut compter parmi les plus compliquées, elle forme en elle-même la base d'un des chapitres les plus captivants de la chimie moderne.

George-F. Jaubert.

II. PUBLICATIONS ALLEMANDES

Hampe (W.). **Tableau synoptique pour l'analyse qualitative.** In-8°. Clausthal, 1897.

Jaksch (K. von). **Les empoisonnements groupés chimiquement.** Grand in-8°. Vienne, 1897.

Louguinine (W.). **Recueil des principales méthodes servant aux déterminations thermochimiques.** Grand in-4° de 112 pages. Berlin, 1897, R. Friedlænder und Sohn.

III. PUBLICATIONS ESPAGNOLES

Godos (H.). **Fabrication industrielle du chocolat.** In-8°. Madrid, 1897.

Puerta (G. de la). **Traité de chimie minérale.** 2 volumes de 636 et 605 p. avec figures. Madrid, 1897.

Soler y Sanchez (J.). **Analyse et essais des aliments, boissons et condiments.** Un volume in-4° de 389 pages avec 55 figures. Alicante, 1897.

II. — SOMMAIRES

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences de Paris.

4 *octobre*. — BERTHELOT : Sur les miroirs de verre doublé de métal dans l'antiquité. — FRÉMONT (Ch.) : Nouvelle méthode d'essai des métaux. — AIGNAN (A.) et DUGAS (E.) : Sur la solubilité des liquides. — 11 *octobre*. — MOISSAN (H.) et DEWAR (J.) : Nouvelles expériences sur la liquéfaction du fluor. — VÈZES (M.) : Sur un nouveau sel platineux mixte. — BAUBIGNY (H.) et RIVALS (P.) : Procédé de séparation et de distillation du brome d'un mélange de chlorure et de bromure alcalins. — LEMOINE (Georges) : Transformation reversible du styrolène en métastyrolène sous l'influence de la chaleur. — COPPET (L.-C. de) : Sur la température du maximum de densité des solutions de chlorure de baryum. — SIMON (Louis) : Sur deux réactions colorées de l'acide pyruvique. — FLEURENT (E.) : Action de l'acide azotique sur le cobalticyanure de potassium. — JOLLY (L.) : Contribution à l'histoire biologique des phosphates. — 26 *octobre*. — LEMOINE (Georges) : Recherches sur les solutions salines : chlorure de lithium. — TASSILLY : Sels basiques de magnésium. — BAUBIGNY (H.) et RIVALS (P.) : Séparation et dosage par voie directe du chlore et du brome contenus dans un mélange de sels alcalins. — MOITESSIER (J.) : Sur quelques combinaisons des acétates métalliques avec la phénylhydrazine. — LANDOELPH (Frédéric) : Les méthodes de dosage du sucre diabétique. — ID. : Pouvoir optique et pouvoir réducteur de la chair des mouches. — 2 *novembre*. — VIOLLE (J.) : L'actinométrie et les ballons. — MOISSAN (H.) et WILLIAMS (P.) : Sur la préparation et les propriétés des borures de calcium, de strontium et de baryum. — LEDUC (A.) : Compressibilité des gaz à diverses températures et au voisinage de la pression atmosphérique. — WILDE (H.) : Sur les poids atomiques de l'argon et de l'hélium. — ENGEL (R.) : Sur les acides stanniques. — BAUBIGNY (H.) : Emploi de la fluorescéine pour la recherche des traces de brome dans un mélange salin. — FREUNDLER (P.) : Sur l'identité cristallographique des asparagines dextrogyre et lévogyre. — GERBER (C.) : Étude de la transformation des matières sucrées en huile dans les olives. — 8 *novembre*. — BERTHELOT : De l'influence des composés avides d'eau sur la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. — LEDUC (A.) : Sur les volumes moléculaires et les densités des gaz en général à toute température et aux pressions moyennes. — WILDE (H.) : Table des éléments, disposée avec les poids atomiques en proportions multiples. — ID. Sur quelques nouvelles lignes spectrales de l'oxygène et du thallium. — ENGEL (R.) : Sur l'action de l'acide azotique sur l'étain. — CAUSSE (H.) : Dosage de la phénylhydrazine. — MOITESSIER (J.) : Nouvelles combinaisons de la phénylhydrazine avec les sels minéraux. — VINCENT (Camille) et DELACHANAL : Préparation biologique et lévulose au moyen de la mannite. — COLLET (A.) : Sur quelques dérivés halogénés de la méthylphénylcétone. — EKENSTEIN (Alberda van) : Sur la caroubinose et sur la d. mannose. — SCHLŒSING (fils Th.) : Végétation avec et sans argon.

Journal de la Société psycho-chimique russe.

N° 5. — TCHERNIK (G). : Sur la nature des gaz obtenus de deux minéraux céritiques du Caucase. — KONDAKOFF (J.) et GORBOUNOFF (Th.) : Sur la transformation isomérique de la dihydrocarvone en carvenone et sur la production du tétrahydrocarveol. — LIDOFF (A.) : Présence de l'azote dans la graisse de laine. — Id. : Sur la réduction des graisses nitrées. — TANATAR (S.) : Sur le succinate de l'hydroxylamine e

les produits de sa décomposition. — Bolschakoff (J.) : Sur les hydrates de bromure de nickel. — Kousnetzoff (P.) : Sur les hydrates du bromure de manganèse. — Volkmann (F.) : Nouveau procédé pour l'étude tonométrique des dissolutions. — Pisarjewsky (L.) : Sur l'électrolyse des acides β-méthylglycidique et β-méthylglycérinique. — Id. : Données thermochimiques sur quelques acides organiques. — Langovoi (S.) : Dosage du soufre nuisible dans la houille. — Iljinsky (M.) : Généralisation de la théorie de l'atomicité. — Kistiakovsky (W.) : Dosage titrimétrique du sel jaune. — Id. : Addition à la théorie des dissolutions de Vant-Hoff-Arrhenius. — Ginsberg (A.) : Données historiques sur la terpine et le sobrerol. — Id. : Sur la cis- et transisomérie de la série terpénique. — Charitchkoff (C.) : Sur les composés sulfurés de la benzine de Grosnij. — Zelinsky (N.) : Sur les semicarbazones des cétones cycliques. — Tammann (G.) : Sur la vitesse de solidification.

Bulletin de la Société chimique de Paris.

Octobre 1897. — Delépine (M.) : Thermochimie. L'aldéhyde formique. — Id. : Hydrobenzamide, amarine, hydrate d'amarine et lophine : thermochimie. — Id. : Action de l'aldéhyde formique sur l'amarine. — Ducru (O.) : Sur la séparation électrolytique du nickel et du cobalt d'avec le fer. Application au dosage du nickel dans les aciers. — Haller (A.) et Guyot (A.) : Synthèses au moyen du tétrachlorure d'orthophtalyle fondant à 88° (I). Préparation de la diphénylanthrone. — Hollard (A.) : Analyse des bronzes et des laitons par voie électrolytique. — Marboutin (Félix) et Franck (Michel) : Sur le dosage de la matière organique contenue dans l'eau au moyen de permanganate de potasse. — Marboutin (Félix) et Pécoul (A.) : Sur le titrage des liqueurs d'acide sulfurique. — Muttelet (F.) : Action du chlorure de benzoyle sur les orthodiamines monosubstituées. — Vignon (Léo) : Sur un point de la théorie de la teinture. — Bouchardat (G.) et Lafont (J.) : Action de l'acide sulfurique sur le thérébenthène gauche. — Forcrand (de) et Thomas (Sully) : Sur la formation des hydrates myxtes de l'acétylène et de quelques autres gaz. — Guichard (M.) : Sur la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène et sur la préparation du molybdène pur. — Sabatier (Paul) : Action de l'hydrate cuivrique sur les dissolutions de nitrate d'argent : sel basique argento-cuivrique. — Id. : Sur les divers sels basiques du cuivre et sur l'hydrate cuivrique brun. — *Novembre* 1897. — Gramont (A. de) : Spectres de dissociation des sels fondus ; métalloïdes : chlore. — Id. : Spectres de dissociation des sels fondus ; métalloïdes : brome. — Id. : Spectres de dissociation des sels fondus ; métalloïdes : iode. — Guichard (M.) : Sur la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène et la préparation du molybdène. — Tanret (C.) : Action des nitrate, sulfate, chlorhydrate et phosphate d'ammoniaque sur l'aspergillus niger. — Id. : Recherches sur les champignons. — Verley (A.) : Sur une modification de la méthode Friedel et Crafts permettant d'obtenir des rendements élevés dans les synthèses faites à l'aide du chlorure d'aluminium.

Revue de Physique et de Chimie.

Septembre 1897. — Bary (Paul) : L'argentaurum. — Collot (G.) : L'industrie de la dynamite. — *Octobre* 1897. — Laffargue (J.) : Les applications mécaniques de l'énergie électrique dans l'agriculture.

Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux.

Septembre 1897. — Barthe (L.) : Analyse d'un volumineux calcul du rein. — Lemaire : Sur le dosage calorimétrique du manganèse. — Garraud (Th.) : Coefficient de partage des acides gras monobasiques, etc. (*suite*). — *Octobre* 1897. — Carles (P.) : Recherche et dosage du plomb dans les fers-blancs et dans les conserves alimentaires. — Garraud (Th.) : Coefficient de partage des acides gras

monobasiques, etc. (*suite et fin*). — SIGALAS (C.) : Températures critiques de dissolution ; expériences de M. Crismer.

Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

Septembre 1897. — HAMMOND (G.-B.) : Fabrication des tôles de fer-blanc. — ROGSTON : La fonte malléable. Le Pégamoïd. — *Octobre* 1897. — DELAHAYE (P.) : Revue des progrès de l'industrie du gaz en 1897. — HUMPHREY (A.) : Le gazogène Mond et ses applications. — MOISSAN et DWAR : Nouvelles expériences sur la liquéfaction du fluor. — DUCRU (O.) : Séparation électrolytique du nickel et du cobalt d'avec le fer. — SCHLAGDENHAUFFEN : Sur les impuretés des cuivres bruts. — GIRARD (Aimé) : Recherches sur les quantités de matières fertilisantes nécessaires à la culture intensive de la pomme de terre.

L'Éclairage électrique.

Septembre 1897. — ANDRÉOLI (E.) : Sur le rendement des ozoniseurs et le dosage de l'ozone.

Revue générale des matières colorantes.

1er *octobre*. — LEFÈVRE (L.) : Le pégamoïd. — GREEN (Arthur-G.) : Constitution des couleurs. — PICK (B.) : L'industrie textile au Mexique. — PIEQUET (O) : Livres et procédés de teinture. — KŒCHLIN (H.) et LEFÈVRE (L.) : Nouvelles couleurs. — Encore un procès sur les Anisolines. — 15 *octobre*. — BUNTROCK (A.) : Nouveaux procédés pour donner un brillant soyeux au coton et mercerisation du coton. — PIEQUET (O) : Sur quelques produits tinctoriaux venant de l'Annam et de la Cochinchine. — SEYEWETZ (A.) : Emploi des matières colorantes artificielles dans la reproduction photographique des couleurs. — GROS-RENAUD (Ch.) Des mordants dans la teinture et l'impression. — SISLEY (P.) : Couleurs nouvelles. — Sur l'inflammation spontanée des tissus de coton. — 1er *novembre*. — GROS-RENAUD (Ch.) : Des mordants dans la teinture et l'impression. — PIEQUET (O.) : Livres et procédés de teinture. — SCHEURER (Albert) : Blanchiment des tissus de coton : origines du blanchiment au sel de soude. — Solidité des couleurs à la lumière. Réclamation de M. Kertész, de la maison Cassella. — KŒCHLIN (H.) et LEFÈVRE (L.) : Nouvelles couleurs. — L'industrie des matières colorantes artificielles en Suisse pendant l'année 1896. — Nouveaux brevets pour les procédés d'enlevage sur couleurs azoïques insolubles.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (Berlin).

1897. — BÆYER (Hans von) et HOFMANN (K.-A.) : L'acide acétodiphosphoreux. — RÖHMANN (F.) : Sur la connaissance des produits qui proviennent de la caséine par la digestion de la trypsine. — FEIYT (Franz) : Sur l'existence d'anneaux condensés dans les chaînons para. — HESSE (O.) : Sur les lichens. — EULER (Wilhelm) : Sur la synthèse et la constitution de l'isoprène. — PAAL (C.) et HARTEL (F.) : Sur quelques dérivés des éthers diacéto et dibenzoylsuccinique. — VANINO (L.) et F. TREUBERT (F.) : Sur la détermination quantitative des oxysels de mercure. — VANINO (L) : Sur la conduite des éléments précipités par l'acide hypophosphoreux envers l'eau oxygénée et sur l'application de la réaction à l'essai qualitatif de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth. — ID. : Sur l'acylsuperoxyde. — FLATOW (Philipp) : Sur l'éther cuménylimidique. — COLMAN (J.) : Sur l'action de l'hydrazine sur l'éther cuménylimidique. — EHRHARDT (Robert) : Sur l'action du furfurol sur le *p* diamène. — ID. : Action du furfurol sur l'hydroxylamine aromatique. — HOFMANN (K.-A.) et MARBURG (E.-C.) : Combinaisons de l'hydrazine avec les sels de mercure. — RUHEMANN (S.) et HENNING (A.-S.) : Études sur l'éther dicarboxylglutaconique. — RUHEMANN (S.) : Notice sur l'action de l'hydroxylamine sur l'éther dicarboxylglutaconique. — NAHKE (Alexander) : Sur le dithiénylphénylméthane et quelques

nitro et amido dérivés et sulfoacides. — Id. : Sur la condensation de l'iodothiophène avec la benzaldéhyde et du thiophène avec quelques aldéhydes. — Id. : Sur l'α-dithiényléthylméthylacétone ou acétyl-α-dithiényléthane, CH^3—CO—$C(C^4H^3S^2)$—CH^4. — Id. : Sur le dithiényléthane et le dithiényléthylène et la condensation du thiophène avec le trichlorure de benzène par le chlorure d'aluminium. — Gomberg (M.) : Le tétraphénylméthane. — Fichter (Fr.) et Gully (Eugen) : Sur l'acide δε-hepténique. — Fichter (Fr.) et Layguth (Werner) : Sur l'acide α-oxy-α-méthyladipique et l'acide δε-hexénique. — Lippmann (Ed.) et Regensdorfer (C.) : Sur l'action de la dichloroéthylamine sur l'étaylamine. — Piloty (Oscar) et Ruff (Otto) : Sur quelques aminoalcools de la série grasse. — Goldschmidt (Heinrich) et Fischer (Armin) : Sur les carvylamines isomères. — Goldschmidt (H.) et Buss (Fritz) : Recherches dynamiques sur la formation des couleurs azoïques. — Stœrmer (R.) et Richter (O.) : Sur la nitration de la cumarone. — Kehrmann (F.) et Betsch (G.) : Sur la 1-4-diaminoquinone. — Curtis Howard (C.) : Sur le dérivé de l'acide *p*-amidophénoxylacétique. — Wroblewski (A.) : Sur l'amidon soluble. — Tauber (Ernst) et Walder (Franz) : Sur le brun Bismarck. — Pictet (Amé) et Genequand (P.) : Sur l'iodométhylate de la nicotine. — Kehrmann (F.) et Goldenberg (M.) : Sur l'azoquinone. — Kehrmann (F.) et Gaube (Ernst) : Sur quelques nitro et amino dérivés de la phénonaphtoxazone. — Kostanecki (S. von) et Laczkowski (L.) : Sur la monooxybenzalindandione. — Fittig (Rudolf) : Action des anhydrides sur les acides et leurs sels. — Formation d'acétodiacétones, acides acétoniques et acétones. — Friedlænder (P.) et Schnell (L.-C.) : Sur quelques acétones de la série de la phloroglucine.

Monatshefte für Chemie.

30 *Août* 1897. — Weidel (H.) et Pollak (J.) : Connaissance des produits nitrosés de l'éther phloroglucindiéthylique. — Herzig (J.) et Meyer (H.) : Déterminations de l'alkyl de l'azote. — Meyer (H.) : Sur la cantharidine. — Skraup (H.-Zd) : Sur la transformation de la cinchonine par les acides. — Wegscheider (R.) : Sur la formation des éthers acides par les anhydrides d'acides. — Frankl (S.) : Sur les produits de décomposition de l'albumine par la digestion ; sur une nouvelle méthode de préparation de la dentero-albumose. — Goldschmied (G.) et Knöpfer (G.) : Condensation avec la phénylacétone. — Freund (M.) : Sur l'acine B-benzoylisonicotinique. — Just (Alex.) : Sur l'acide B-toluylpicolinique et la B-tolylpyridylacétone.

Elektrochemische Zeitschrift (Berlin).

Juillet 1897. — Hulin (Léon) : Recherches et appareil pour l'électrolyse des chlorures alcalins. — Schollemeyer (Gustave) : L'électrolyse dans les fabriques de sucre brut. — Siemens et Halske : Sur l'application de l'électrolyse à la préparation du blanchiment et des alcalis d'après les brevets de Carl Kellner. — *Septembre* 1897. — Rudolf Mewes : Essai sur la théorie chimique, en particulier sur l'électrochimie. — Rostin : L'électrolyse et l'électrométallurgie en Russie. — *Octobre* 1897. — Silderstein (Ludwig) : Théorie moléculaire des conducteurs de 1re classe, le diélectrique. — Durre (E.-F.) : Influence de l'électrolyse métallurgique sur les propriétés de quelques matériaux de construction. — Andreoli (E.) : L'or, le zinc et l'électrolyse.

Zeitschrift für analytische Chemie (Leipzig).

Haber (F.) et Grinberg (S.) : Analyse élémentaire de charbons. — Thaddeef (C.) : Dosage de l'acide borique à l'état de borofluorure de potassium.

The Chemical News (Londres).

16 *juillet*. Crookes (William) : Les diamants. — Taylor (R.-L.) : L'acide hypoiodeux et les hypoiodites. — Koninck (L.-L. de) et Prost (Eug.) : Sur la détermina-

tion volumétrique du zinc par le ferrocyanure de potassium. — BRYANT (E.-C.) : Précipitation du cuivre par le magnésium. — HOLLARD (A.) : Analyse des bronzes par les procédés électrolytiques. — WELLS (H.-L.) et FOOTE (H.-W.) : Sur certains sels halogènes doubles de cæsium et de rubidium. — 23 *juillet* 1897. — EMMENS (Stephen-H.) et EMMENS (Newton-W.) : La matière migrante. — LÉVY (Albert) et MARBOUTIN (F.) : Estimation de l'oxygène dissous dans l'eau de mer. — KONINCK (L.-L. DE) et PROST (Eug.) : Sur la détermination volumétrique du zinc par le ferrocyanure. — CROOKES (William) et DEWAR : La fourniture de l'eau à Londres. — SHAPLEIGH (Waldron) : Notes sur le lucium. — LEMSTY (Joseph) et SANDLICH (Charles) : L'hydrate de chloral et le sulfure d'ammonium. — GILPIN (J.-Elliott) : Action du perchlorure de phosphore sur l'aniline et ses sels. — WELLS (H.-L.) et FOOTE H.-W.) : Fluorures doubles de zirconium et de lithium. — 30 *juillet*. — BREARLEY (Harry) : Séparations avec les acétates alcalins. — KONINCK (L.-L. DE) et PROST (Eug.) : *Id.* (*suite*). — GILPIN (J.-Elliott) : *Id.* (*suite*). — HILLYER (H.-W.) : Alcoolates d'aluminium. — Préparation du tellure à Schemnitz. — Carbure de calcium. — 27 *Août*. — WILLIAM RAMSAY : Discours à la section chimique de la British Association. — BOUCHER (G.-G.) : Nouvel ou nouveaux éléments possibles. — JURITZ (C.-F.) : L'azote dans les analyses. — GRENET (L.) : Recherches expérimentales sur les verres. — HASSELBERG (B.) : Note sur la composition chimique du rutile. — CROOKES (Sir William) et DEWAR : La fourniture de l'eau à Londres. — 10 *Septembre*. — Les écoles de chimie. — 17 *Septembre*. — GILES (W.-B.) : Le vanadium dans le rutile. — PILOTY (Oscar) et STOCK (Alfred) : Sur la séparation quantitative de l'arsenic de l'antimoine. — WYROUBOFF et VERNEUIL : Sur la purification et le poids atomique du cérium. — RICHARDS (Joseph-W.) : Vue critique des méthodes pour déterminer des minéraux. — WILLETT LEPLEY HARDIN : La masse atomique du tungstène. — MASON (William-P.) : Témoignage d'expert. — 8 *octobre*. — MEADS (Charles-J.) : Les laboratoires du gouvernement. — BAILEY (Henry) : La détermination des huiles non saponifiables dans les graisses, avec une base. — CARNEGIE (D.) et BURT (F.) : L'action du phosphate d'ammonium et du sublimé corrosif à la lumière de la théorie de l'ionisation de la solution. — THOMSON (J.) : Expériences de laboratoires. — BREARLEY (Harry) : Séparations à l'aide des acétates alcalins. — WARDELL (John) : Quelques notes sur les solutions concentrées de lithium et d'autres sels. — WALKER (Claude-F.) : Le titrage du thiosulfate de sodium avec l'acide iodique.

Gazzetta chimica italiana (Rome).

(1897). — AMPOLA (G.) et GARINO (E.) : Sur la dénitrification. — SCHIFF (R.) et BETTI (M.) : Condensations des isooxyazolones avec les aldéhydes et les acétones. — MINUNNI (G.) : Nouvelle recherche sur l'isomérie des produits de l'oxydation des hydrazones. — ID. : Sur les dérivés de l'α-benzylphénylhydrazine. — ID. : Sur la constitution du dihydrobenzalphénylhydrazone et sur sa transformation en dibenzaldiphénylhydrotétrazone. — ID. : Action de l'hydroxylamine sur les acétones du type R — CH = CH — CO — CH = CH — R. — ID. : Action des chlorures acides sur les hydrotétrazones, sur la constitution du dibenzaldiphénylhydrotétrazone et sur sa transformation en osazone du benzile fusible à 250°, avec une table lithographique.

Le Gérant : C. NAUD.

TABLE DES MATIÈRES

L'Aldéhyde formique, ses propriétés et ses principales applications, par P. Freundler, docteur ès sciences 16

La Chimie organique et l'Industrie des couleurs en France et en Allemagne, par Léon Lefèvre 49

Revue des perfectionnements apportés à la grande industrie chimique depuis 1870, par G.-F. Jaubert 68

Action physiologique des parfums, par MM. Dussaud et Rubbrecht 81

Revue des perfectionnements apportés à la grande industrie chimique depuis 1870 (*Suite*), par G.-F. Jaubert 96

La Santonine : les travaux de Cannizaro et de l'école italienne, par M. E. Blaise 113

Sur la statique des fluides et la loi des états correspondants, par M. E.-H. Amagat 145

Conférence faite le 31 mars 1897, à la Société industrielle de l'Est, par M. A. Haller 177

Combinaison des corps solides par le choc et la pression, par MM. Dussaud et George-F. Jaubert 217

L'acide fulminique et les fulminates, par M. J. Dupont 220

Sur quelques propriétés des diazoïques, par P. Freundler 249

Les alcools terpéniques et leur rôle dans les huiles essentielles, par Eugène Charabot 281

Emploi de la diamidorésorcine comme révélateur photographique, par MM. Lumière frères et Seyewetz 299

Sur les propriétés révélatrices du Triamidophénol (1, 2, 4, 6) et de la Triamidorésorcine (1, 2, 3, 4, 5), par MM. Lumière frères et Seyewetz . . 304

Les sulfophosphures métalliques, par M. Ferrand 313

Revue des progrès récents accomplis par la chimie des terpènes et l'industrie des huiles essentielles, par MM. J. Dupont et E. Charabot . . 322

Influence du groupe cétonique sur le pouvoir développateur des polyphénols, par MM. Lumière frères et Seyewetz 345

Revue des progrès récents accomplis par la chimie des terpènes et l'industrie des huiles essentielles, par MM. J. Dupont et E. Charabot 352

Sur la constitution du camphre, par M. A. Béhal, professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie de Paris 377

CHRONIQUE ET CORRESPONDANCE

Stanislas Cannizzaro 1
La fabrication de la soie artificielle d'après les procédés de M. Chardonnet, par M. P. Genvresse 242
Réponse de M. Marqfoy à M. Grimaux. 270

BIBLIOGRAPHIE

A. Trillat. La formaldéhyde et ses applications pour la désinfection des locaux contaminés 33
G. Arth. Recueil des procédés de dosage pour l'analyse des combustibles des minerais de fer, des fontes, des aciers et des fers 75
L. Olivier. Bibliothèque de la revue générale des sciences. . . . .
R. Colson. La plaque photographique . . . .
G. Pélissier. L'éclairage à l'acétylène 106
A. Seyewetz et P. Sisley. Chimie des matières colorantes artificielles . . . 340
E. Fleurent. Manuel d'analyse chimique 373
A. Pictet. La constitution chimique des alcaloïdes végétaux. 408

Sommaires des périodiques 34
« « 76
« « 108
« « 139
« « 172
« « 212
« « 247
« « 280
« « 307
« « 342
« « 374
« « 410

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

